# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C 229/22, 229/26, 237/06, 237/08, 237/10, 229/16, C07D 303/46, C07C 235/08, 235/10, 237/22, 309/13, C11D 1/52, 1/46, 1/10, 1/28

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16408

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

9. Mai 1997 (09.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04560

A1

DE

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1996 (21.10.96)

(30) Prioritätsdaten:

27. Oktober 1995 (27.10.95) 195 40 091.7 196 07 642.0 29. Februar 1996 (29.02.96) 196 20 613.8

DE 22. Mai 1996 (22.05.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, D-67098 Bad Dürkheim (DE). AUS DEM KAHMEN, Martin [DE/DE]; Saarburger Strasse 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). OTT, Christian [DE/DE]; Kleine Gailergasse 1, D-67346 Speyer (DE). OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marces-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: FATTY ACID DERIVATIVES AND THE USE THEREOF AS SURFACE ACTIVE AGENTS IN WASHING AND CLEANING AGENTS
- (54) Bezeichnung: FETTSÄUREDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS TENSIDE IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN

#### (57) Abstract

The fatty acid derivatives described are based on epoxidized unsaturated fatty acid esters or triglycerides and are reacted with amines such as hydroxy- and/or amino-substituted hydrophilic amines or amino acids and/or with alkanoles or with water on the epoxy group and/or the carboxylic ester group. These fatty acid amides can be used as surface active agents in washing and cleaning agents.

#### (57) Zusammenfassung

In der vorliegenden Erfindung werden Fettsäurederivate beschrieben, die auf epoxidierten ungesättigten Fettsäureestern oder triglyceriden basieren und die mit Aminen wie hydroxy- und/oder aminosubstituierten hydrophilen Aminen oder Aminosauren und/oder mit Alkanolen oder mit Wasser an der Epoxygruppe und/oder der Carbonestergruppe umgesetzt sind. Diese Fettsäureamide eignen sich als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
Belgien	HU	Ungara	NZ	Neusceland
Burkina Paso	IE	Irland	PL	Polen
Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sadan
Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
Kongo	KZ.	Kasachstan	SI	Slowenien
Schweiz	u	Liechtenstein	SIC	Slowakei
Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
China	LK	Litauen	TD	Tschad
Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
Deutschland	MC	Мопасо		Trinidad und Tobego
Dinemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
Spenien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Finnland	MIN	Mongolei	UZ	Usbekistan
Frankreich	MIR	Mauretanien	VN	Vietnam
Gahon	MW	Malausi		
	Osterreich Australien Barbados Belgien Burkina Paso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerum China Tachechoslowakei Tachechische Republik Deutschland Dinemark Estland Spanien Finoland Frankreich	Osterreich GE Australien GN Barbados GR Belgien HU Burkina Pano IE Bulgarien IT Benin JP Brasilien KE Belarus KG Kanada KP Zentrale Afrikmische Republik KR Kongo KZ Schweiz LI Côte d'Ivoire LK Kamerun LR China LK Tachechoslowakei LU Tachechische Republik LV Deutschland MC Dimemark MD Estland MG Spanien ML Finnland MR	Osterreich Australien GE Georgien Australien GRN Guinea Barbados GR Griechenland Belgien Burkina Paso Burkina	Osterreich GE Georgien NE Australien GN Guinea NL Barbados GR Griechenland NO Belgien HU Ungarn NZ Burkina Pano IE Irland PL Burkina Pano II Irland PL Benin JP Japan RO Brasilien KE Kenya RU Belarus KG Kirgisistan SD Kanada KP Denokratische Volksrepublik Korea SE Zentrale Afrikmische Republik KR Republik Korea SG Kongo KZ Kasachstan SI Schweiz LI Liechtenstein SK Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Kamerun LR Liberia SZ China LK Linauen TD Tachechoslowakei LU Lutemburg TG Tachechische Republik LV Lettland TJ Deutschland MC Monaco TT Dinemark MD Republik Moldan UA Estland MG Madagaskar UG Spanien ML Mali Finnband MN Mongolei UZ Frankreich MR Mauretanien VN

Fettsäurederivate und ihre Verwendung als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Fettsäurederivaten der allgemeinen Formel I

10

I

15 als Tenside für Reinigungsmittelsysteme zur Reinigung von fettverschmutztem nicht-textilem Material, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

A<sup>1</sup> einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlen-20 stoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel II

25

enthält;

30

35

- einen Rest -N( $R^2$ ) $R^3$ , einen Hydroxylrest sowie dessen Alkalioder Ammoniumsalze, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyrest oder einen Rest eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die beiden letzteren Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste  $A^1$  sein können;
- R<sup>2</sup> einen hydrophilen Rest mit 2-40 C-Atomen;
- $R^3$  Wasserstoff, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen der Reste  $R^2$ .

40 Außerdem betrifft die Erfindung die neuen Fettsäuren der Formel I a

A1-COOR4

Ia

in der R<sup>4</sup> Wasserstoff oder ein Alkali- oder Ammoniumkation des entsprechenden Fettsäuresalzes ist und A<sup>1</sup> die eingangs genannte Bedeutung hat und ihre Verwendung als Tenside. Gegenstand der Erfindung sind ferner Tensidformulierungen, die die Verbindungen I 5 bzw. Ia enthalten.

Aus der DE-A 27 34 596 sind Fettsäurederivate vom Typ I als waschaktive Substanzen für die Wäsche von Textilien bekannt.

- 10 Für die Reinigung von nicht-textilen Oberflächen müssen Tenside zusätzliche Eigenschaften wie gutes Fettablösevermögen aufweisen. Solche Reinigungsprozesse finden sich hauptsächlich in der Metallindustrie, in der Lebensmittelindustrie, im Gaststätten gewerbe und im Haushalt. So müssen beispielsweise Metallgegen-
- 15 stände häufig nach ihrer Verarbeitung von Zieh- und Walzfetten befreit werden. Auch in den anderen genannten Bereichen ist vor allem die Befreiung von Apparaturen und Behältern von Fetten unterschiedlicher Herkunft die primäre Aufgabe, da Fette die Benetzung von anderen Schmutzpartikeln verhindern.

Der Erfindung lag die Verwendung von Tensiden für wäßrige Reinigungsmittelsysteme zur Reinigung von nicht-textilem Material mit einem besseren Fettablösevermögen als Aufgabe zugrunde.

- 25 Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Aminohydroxyfettsäurederivate I für die Reinigung nicht-textiler fettverschmutzter Materialien, die Verbindungen Ia als neue Stoffe sowie I enthaltende Formulierungen gefunden.
- 30 Die Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise durch Epoxidierung von Fettsäureestern III

$$A^2 - C = 0$$

$$B^1$$

und weitere Umsetzung der epoxidierten Produkte IV mit einem Amin  $\mathbf V$ 

$$H-N$$
 $R^2$ 
 $R^3$ 

40

3

unter Öffnung des Epoxidringes zugänglich. A² steht hierbei für einen ungesättigten Rest, welcher dem gesättigten bzw. teilgesättigten Rest A¹ in I entspricht, und B¹ bedeutet den Rest eines 1- bis 3-wertigen aliphatischen C₁-C6-Alkohols. Handelt es sich 1 um einen mehrwertigen Alkohol, so können dessen übrige Hydroxylgruppen auch verestert sein, und zwar vorzugsweise mit Fettsäuren.

Abhängig von dem gewählten Verhältnis III zu V reagieren haupt- 10 sächlich die Epoxidgruppen mit dem Amin V. Bei einem Aminüberschuß wird  $B^1$  durch den Rest  $-N(R^2)R^3$  ersetzt.

Aus den durch die Umsetzung gegebenenfalls erhaltenen Estern lassen sich beispielsweise nach bekannten Reaktionen wie alka-15 lische Hydrolyse und gewünschtenfalls Ansäuern die neuen Fettsäuren bzw. deren Alkalisalze herstellen.

Die ebenfalls neuen Ammoniumsalze sind vorzugsweise direkt aus den epoxidierten Fettsäuren durch Umsetzung mit V erhältlich. In 20 diesem Fall erhält man die bevorzugten Ammoniumsalze mit <sup>©</sup>NH<sub>2</sub>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> als Kation, in dem R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> dieselben Bedeutungen haben wie in der Aminogruppe des Fettsäureesters. Durch nachträgliche Umsetzung einer Fettsäure Ia' mit einem Amin lassen sich beliebige Ammoniumsalze darstellen.

25

Als ungesättigte unverzweigte aliphatische Fettsäuren, von denen sich die Ester III ableiten, kommt die Ricinolsäure als ungesättigte Hydroxyfettsäure in Betracht, vorzugsweise jedoch:

- 30 einfach ungesättigte  $C_9$ - $C_{25}$ -Fettsäuren wie Petroselinsäure, Undecensäure,  $\Delta^9$ -Decylensäure,  $\Delta^9$ -Dodecylensäure, Vaccensäure, Palmitoleinsäure, Erucasäure sowie vor allem Ölsäure
- 35 zweifach ungesättigte C<sub>9</sub>-C<sub>25</sub>-Fettsäuren wie Stilingasäure bevorzugt Linolsäure
  - dreifach ungesättigte Fettsäuren wie Elaeostearin- und bevorzugt Linolensäure.

40

Ungesättigte  $C_{18}$ -Fettsäuren sind aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit besonders geeignet. Ferner sind die durch Isomerisierung der Doppelbindung erhältlichen Säuren geeignet.

Es lassen sich ebenso Fettsäure- oder Fettsäureestergemische, wie sie beispielsweise durch Umesterung oder Verseifung von natūrlichen Fetten mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen erhältlich sind, verwenden.

- 5 Vorzugsweise geht man bei der Herstellung der Verbindungen I von natürlichen Fetten, also den Glycerinestern aus, die mindestens einen ungesättigten Rest A² enthalten. Solche natürlichen Fette sind beispielsweise Olivenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Talg, Fischöle, Tallöle, Rizinusöl, Kokosöl, Leindotteröl, Sonnen-10 blumenöl, Erdnußöl, Palmöl, Euphorbiaöl sowie vor allem Sojaöl und Rüböl.
- Die Epoxidierung nimmt man in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Verbindung III mit Persäuren wie Perameisensäure und 15 Peressigsäure vor. Einige epoxidierte Fettsäureester IV sind jedoch auch handelsüblich.
- Bei den Aminen V handelt es sich um primäre oder sekundäre Amine mit mindestens einem hydrophilen aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Rest. Die 20 Amine können verzweigt sein und mehrere Hydroxy- oder Aminogruppen tragen wie (Trishydroxymethylen)methylamin, haben jedoch bevorzugt mindestens einen unverzweigten ω-Hydroxyalkylrest oder einen ω-Aminoalkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei der Alkylrest durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen,
- 25 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen unterbrochen sein kann. Ferner sind die N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituierten Derivate geeignet, wenn sie noch mindestens eine reaktive Amino- oder Iminogruppe enthalten. Dabei kommen vorzugsweise in Betracht:
- 30 Hydroxyalkylamine wie Mono- und Diethanolamin, Mono- und Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-[(2-Aminoethyl)amino]ethanol, 3-Aminopropanol und N-alkylsubstituierte Hydroxyalkylamine wie Methylethanolamin, n-Propylethanolamin, Butylethanolamin, 2-Aminobutanol-1 und besonders bevorzugt Aminopropyldiethanolamin.
  - Aminoalkylamine wie Ethylendiamin, Trimethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylentriamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylentriamin, N,N'-Bis(3-am
- diamin, 3-(2-Aminoethoxy)-propylamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethylamin, 3-(3-Aminopropoxy)-propylamin und deren symmetrisch und unsymmetrisch N-substituierte Mono- und Dialkylderivate wie N,N-Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethylamin, Diethylaminopropylamin, 1-Diethylamino-4-aminopentan, Neopentan-
- diamin, Hexamethylendiamin 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin,

4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin.

Ebenfalls bevorzugte Amine, die zu Produkten mit günstigen Eigen-5 schaften führen, sind Polyalkylenglykolamine der allgemeinen Formel VI,

$$R^4 - (O - C_n H_{2n})_y - (O - C_2 H_4)_x - (O - C_n H_{2n})_z - NH_2$$
 VI

in der

n eine Zahl 2,3 oder 4

15 x eine Zahl von 1 bis 10
y und z eine Zahl von 0 bis 10
R4 Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeutet

mit insgesamt 3 bis 40, insbesondere 3 bis 20 C-Atomen. Diese be20 kannten Amine werden üblicherweise durch Alkoxylierung von aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen oder Ethylenglycol und anschließender
Aminierung erhalten. Dabei kann die Alkoxylierung sowohl mit
Ethylen, Propylen- und/oder Butylenoxid und auch ihren Mischungen
erfolgen.

Geeignete Amine sind beispielsweise Methylglykolamin und Methyltetraglykolamin.

Die Umsetzung der epoxidierten Fettsäureester, -säuren oder deren 30 Salze mit den Aminen erfolgt in der Regel bei 30 bis 170°C, vorzugsweise in Gegenwart eines alkalischen Katalysators wie Alkalihydroxide, -carbonate oder -alkoholate beispielsweise Natriummethylat. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar sind. Bei 100°C ist die Reaktion nach etwa 2 bis 4 35 Stunden beendet.

Man kann die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels vornehmen, was jedoch meistens nicht erforderlich ist, so daß man vorzugsweise ohne Lösungsmittel arbeitet.

Das Amin wird im allgemeinen in stöchiometrischer bis 10-molarer Menge, vorzugsweise stöchiometrischer bis 2,5-molarer Menge pro Epoxideinheit eingesetzt. Werden epoxidierte Fettsäuren umgesetzt, so empfiehlt sich die Umsetzung mit mindestens 2 Äquivalenten Amin, da ein Teil des Amins unter Bildung des Ammoniumsalzes abreagiert.

6

Durch Umsetzung der Fettsäureester mit den Aminen erhält man bei stöchiometrischer Umsetzung vor allem Fettsäureester als Reaktionsprodukte, während man bei Umsetzung mit 1,4 bis 10 Äquivalenten des Amins überwiegend die Fettsäureamide erhält. Ein größerer Aminüberschuß ist möglich, erfordert jedoch unter Umständen anschließend die Abtrennung des nicht umgesetzten Amins. Sowohl die Ester als auch die Amide haben als nichtionische Tenside ein hervorragendes Fettlösevermögen, bei etwas besserer Wasserlöslichkeit der Fettsäureamide. Ferner weisen die Säuren und Salze sehr gutes Fettlösevermögen auf bei sehr guter Wasserlöslichkeit, so daß sie gut als anionische Tenside geeignet sind.

Bei der Umsetzung der epoxidierten Verbindung IV mit den Aminen V 15 erhält man in aller Regel Isomerengemische, da sich die Oxiranringe an beiden C-O-Bindungen öffnen können.

Geht man von natürlichen Fetten aus, so erhält man ein Reaktionsgemisch, welches neben den Verbindungen I noch Glycerin und even-20 tuell die Amide gesättigter Fettsäuren enthalten kann. Diese Stoffe brauchen für die erfindungsgemäße Verwendung jedoch nicht abgetrennt zu werden, da sie nicht stören.

Die Aminohydroxyfettsäurederivate I zeigen in anwendungs25 technischen Tests gute fettlösende Eigenschaften, wie sie für
Tenside in wäßrigen Reinigungssystemen von nicht-textilen Oberflächen notwendig sind. Die Tenside I zeigen darüberhinaus ein
gutes Schaumdämpfungsverhalten. Bei den eingangs geschilderten
Reinigungsprozessen handelt es sich um überwiegend maschinell
30 durchgeführte Verfahren, in denen die Verwendung von schaumdämpfenden Tensiden wichtig ist. Da bei maschineller Reinigung
eine starke Wasserumwälzung stattfindet, wird andernfalls viel
Schaum erzeugt, wodurch die mechanische Reinigungskraft
geschwächt wird. Aufgrund dieses überaus guten Schaumdämpfungs35 verhaltens eignen sich die Tenside I auch zur Verwendung in
Mitteln, wie Klarspülern für die Geschirrspülmaschine, bei denen
das Fettablösevermögen eine eher geringe Bedeutung hat.

Neben der Reinigung von Geschirr sind die Tenside auch für die 40 Reinigung aller im Haushalt und Gewerbe auftretender nicht-textiler Oberflächen wie Metall, lackiertes Holz, Kunststoff oder keramische Erzeugnisse beispielsweise Porzellan, Fliesen, Kacheln geeignet. Dabei können die Mittel beispielsweise manuell mit einem feuchten Tuch oder Schwamm wie auch durch Sprühreinigung angewendet werden.

7

Üblicherweise werden die Mittel in Form wäßriger Konzentrate in den Handel gebracht und lassen sich verdünnt oder unverdünnt anwenden. Gängige Reiniger für nicht-textile Oberflächen sind beispielsweise Autoscheibenreiniger, Autoshampoos, Backofen-5 reiniger, Fenster-/Kunstlederreiniger, Kunststoffreiniger, Sanitärreiniger, Scheuermittel und Wannenreiniger.

Die erfindungsgemäßen Fettsäurederivate I eignen sich somit besonders gut für wäßrige Reinigungssysteme von fettverschmutzten 10 nicht-textilen Oberflächen, da sie neben dem guten Fettablösevermögen auch gute Schaumdämpfung haben. Dabei werden für die erfindungsgemäße Verwendung besonders die nichtionischen Tenside insbesondere aus der Gruppe der Fettsäureamide bevorzugt. Darüber hinaus sind sie einfach zugänglich und gut biologisch abbaubar.

- Die Reinigungsmittelsysteme auf wäßriger Grundlage für die Reinigung nicht-textiler Materialien enthalten erfindungsgemäß Tenside I, ihre Mischungen sowie gegebenenfalls Builder, Lösemittel oder Lösungsvermittler und sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe in den für die Mittel üblichen Mengen. Dabei ist es möglich, die Tenside I in Kombination mit anionischen oder nichtionischen Tensiden wie z.B. in der DE-A 27 34 597 erwähnt, zu verwenden.
- 25 Gut geeignete Klarspüler für Geschirrspülmaschinen enthalten z.B 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% I 5 bis 30 Gew.-% eines Lösungsvermittlers wie Alkohol oder Cumolsulfonat und 1 bis 20 Gew.-% sonstiger üblicher Zusätze wie Säuren beispiels-30 weise Citronensäure oder Dicarbonsäuren.

Ein Handgeschirrspülmittel besteht beispielsweise aus 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% I 5 bis 30 Gew.-% eines Lösungsvermittlers wie Cumolsulfonat oder 35 Alkohol und 0,5 bis 5 Gew.-% Hautschutzmitteln, Duftstoffen und Farbstoffen.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eines Tauchentfettungsmittels für Metallgegenstände besteht beispielsweise aus 40 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew. % I und 10 bis 70 Gew. % alkalische Builder. Beispiele

- A. Herstellung der Fettsäurederivate I (Beispiele 1 bis 5)
- 5 Eine Mischung aus n mol eines Amins V und 29 g einer 30 %igen methanolischen Natriummethanolatlösung wurde unter Rühren bei 80°C mit 1 mol eines epoxidierten Fettsäureesters versetzt.

  Anschließend wurde 4 Stunden bei 90-95°C gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden als viskose Flüssigkeiten erhalten.

10

B. Anwendungstechnische Eigenschaften der Aminohydroxyfettsäurederivate

Als anwendungstechnische Eigenschaften der Aminohydroxyfettsäure-15 derivate I wurde das Fettablösevermögen, der Trübungspunkt, das Schaumvermögen, die Oberflächenspannung und die Schaumdämpfung in der Geschirrspülmaschine von wäßrigen Zubereitungen untersucht.

Zur Bestimmung des Fettlösevermögens wurden mit Motoröl bzw. Oli20 venöl benetzte Festkörperplättchen horizontal in die zu untersuchende Tensidlösung (c = 1 g/l) getaucht. Gemessen wurde die
Zeit bis zum Ablösen des ersten Öltropfens vom jeweiligen
Plättchen. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist das Fettablösevermögen.

25

Die Meßergebnisse des Fettlösevermögens der Substanzen der Beispiele 1 bis 5 sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Der Trübungspunkt wurde nach DIN 53917 bestimmt. Dabei wurde die 30 Temperatur ermittelt, oberhalb derer sich die Lösung trübt und somit als Mischung zweier flüssiger Phasen vorliegt. Je niedriger die Trübungstemperatur, desto geringer ist das Schaumvermögen.

Das Schaumvermögen wurde nach DIN 53902 durch Messung des Schaum-35 volumens in ml eine Minute nach Beendigung der Schaumerzeugung bestimmt.

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53924 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wurde, welche notwendig ist, um eine 40 Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsoberfläche herauszuziehen.

Das Schaumdämpfungsverhalten in der Geschirrspülmaschine wurde durch den sogenannten "Ei-Test" geprüft. Es wurde in einer 45 handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine Schaum durch Zugabe eines Eies erzeugt und während einer zwölfminütigen Aufheizphase die durchschnittliche Umdrehungszahl des Sprüharms pro Minute er-

9

mittelt. Durch Schaumbildung wird die Umdrehungszahl wegen der verringerten Rückstoßkraft vermindert und stellt somit ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Reinigungsmaschinen dar.

5 Die Meßergebnisse der Substanzen der nachfolgenden Beispiele 1 bis 3 sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

10

15

20

25

30

35

40

45

•		
•	0	ľ
•		
	0	
1	Ė	

				09	++abl Ageve	rmiden bei	Fettshlåsevermidgen bei 40°C [sec]	
Beispiel	Fettsåureester	Amin	¤.	<b>V</b>		Olivenöl		
ŗ.				Teflon	Poly. ethylen	V2AStahl Keramik	Keramik	Glas
			,		200	99	10	Ŋ
1	Rubolmethylester	Aminopropyldi- ethanolamin	ri	ST	0	3	ì	
	•	t	7	77	20	9	73	2
7			1	-		-	Ţ	Н
•	נהמניסם		<u>.</u>	<b>-</b>	4	•	•	
າ 		!		,	α.	c	7	m
•	רַטְּמּיִיסְט		0	`	2			

Tabelle 2

Beispiel	Fettsäureester	Amin	r.	E.	ttablösev	ermögen be: Motoröl	Fettablösevermögen bei 40°C [sec] Motoröl	
•				Teflon	Poly- ethylen	V2AStahl Keramik		Glas
	Rübölmethylester	Aminopropyldi- ethanolamin	н	7	15	7	9	ഹ
m	Sojači	ŧ	т	ស	10	20	56	9
. 6	Rübölmethylester	Diethanolamim	2	2	20	50	20	2

Tabelle 3

Nr. (°C) (m1) (nN/m)  1 75,5 (BDG) 5 32,7  2 44 (H <sub>2</sub> O) 40 32,9		Schaumdampfung
_		. , . , ,
	(m1) (m)	(U/mjn)
	5 32,7	88
	40 32,9	19
3 33 (H <sub>2</sub> O) 40	40 32,4	31

BDG = Butyldiglycol

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin alkoxylierte Fettsäurederivate VII, erhältlich durch Umsetzung der Verbindungen VIII

5  $A^2$ — CO —  $R^5$  VIII,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10  $A^2$  ein aliphatischer  $C_8$ - $C_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel IX

 $\begin{array}{c|c}
- CH - CH - \\
| & | \\
N OH IX
\end{array}$   $\begin{array}{c|c}
R^6 & R^7
\end{array}$ 

20 enthält;

45

- ein Rest -N(R<sup>6</sup>)R<sup>7</sup>, ein Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Rest eines

  Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- oder Triglyceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste A<sup>2</sup> sind und
- und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, ein unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der hydroxyl-, aminosubstituiert und/oder aminocarbonylsubstituiert ist und/oder durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann und/oder die Reste -COOH oder -SO<sub>3</sub>H sowie deren Alkalisalze oder Ammoniumsalze trägt,

mit 3 bis 15 Aquivalenten Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Aquivalent IX.

40 Außerdem betrifft die Erfindung neue Fettsäurederivate VIIIa, die Herstellung dieser Fettsäurederivate VII und VIIIa, ihre Verwendung als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Formulierungen mit diesen Tensiden. Aus der DE-A 16 19 081 sind Alkoxylierungsprodukte von quaternären Ammoniumhydroxyfettsäurederviaten in Avivagemittel für Textilien bekannt.

- 5 Ferner beschreiben die DE-A 27 34 596 und die DE-A 27 34 597 die Verwendungen von Aminohydroxystearinsäureamiden bzw. -estern als Waschaktivsubstanzen in Wasch- bzw. Kaltwaschmitteln.
- Die EP-A-0 633 243 beschreibt ein Herstellungsverfahren für  $\beta$ -hy10 droxylierte sekundäre und tertiäre Amine. Die durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen wie beispielsweise Epoxydodecan mit Aminosäuren erhaltenen Produkte sind oberflächenaktive Substanzen und daher für zahlreiche Verwendungen geeignet.
- 15 Ziel der vorliegenden Erfindung war es, Tenside mit vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten alkoxylierten Fettsäurederivate VII, die als Ausgangsverbindungen dienenden Fettsäurede-

- 20 rivate VIIIa, ein Verfahren zur Herstellung von VII und VIIIa, ihre Verwendung als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie VII oder VIIIa enthaltende Formulierungen gefunden.
- Die alkoxylierten Fettsäurederivate VII werden durch die Umset-25 zung von VIII mit 3 bis 15 Äquivalenten Ethylenoxid, Propylenoxid
  - und/oder Butylenoxid pro Äquivalent IX erhalten. Die Verbindungen VIII enthalten dabei in der Regel mehrere reaktive Gruppen, mindestens jedoch eine Hydroxylgruppe, die sich alkoxylieren lassen. Die gegebenenfalls vorhandenen Hydroxyl-, -NH-,
- 30 -NH<sub>2</sub> und Carbonsäurereste von R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> werden ebenfalls alkoxyliert. Ferner ist bei Estergruppen eine Insertion durch Alkylenoxid zu beobachten. Da die Verbindungen VIII mit mindestens der dreimolaren Menge Alkylenoxid pro Mol VIII umgesetzt werden, erhält man Produktgemische. In der Regel möchte man was-
- 35 serlösliche Verbindungen mit gleichzeitig guten lipophilen Eigenschaften erhalten und umgekehrt. Gemische mit bereits guten hydrophilen Eigenschaften werden durch die Umsetzung mit mindestens 3 Äquivalenten, solche mit bereits guten lipophilen Eigenschaften durch die Umsetzung mit höchstens 12 Äquivalenten Alkylenoxid
- 40 pro Aquivalent IX erhalten.

Bevorzugt werden die Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid umgesetzt, besonders bevorzugt mit Ethylenoxid, da diese Produkte besonders gut biologisch abbaubar sind. Die Umset-

45 zung mit mehreren Alkylenoxiden kann nacheinander oder direkt mit einem Gemisch erfolgen.

Die Umsetzung erfolgt unter bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in der Gegenwart eines alkalischen Katalysators, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriummethanolat oder Kaliumtertiärbutylat. Es ist möglich, die Reaktion sowohl drucklos wie auch unter Druck zu führen, bevorzugt wird bei einem Druck von 1-20 bar, besonders bevorzugt bei 1,5-10 bar, gearbeitet. Dabei wird in einer vorteilhaften Ausführungsform das Alkylenoxid portionsweise zugegeben.

10 Die Reaktion findet bereits bei Raumtemperatur statt, wird aber bevorzugt in einem Temperaturbereich von 80-120°C durchgeführt und ergibt oberhalb 150°C Mischungen, in denen der Anteil alkoxylierter Aminogruppen erhöht ist. Die Reaktionsdauer beträgt dabei je nach den gewählten Temperaturen zwischen 0,5 und 10 Stunden, wobei niedrige Temperaturen eine längere Reaktionszeit erfordern und umgekehrt.

Die Verwendung von inerten Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol ist möglich, vorteilhafter ist es jedoch kein zusätzliches

20 Lösungsmittel zu verwenden, da die Abtrennung des Lösungsmittels entfällt.

Als Fettsäurederivate VIII werden Verbindungen der allgemeinen Formel VIII

25

35

$$A^2$$
 — CO —  $R^5$  VIII

mit den oben definierten Resten eingesetzt. Die Verbindungen VIII 30 sind in an sich bekannter Weise durch Epoxidierung von Fettsäuren ihren Salzen oder Estern

$$D - C = 0$$

und weitere Umsetzung der epoxidierten Produkte X mit einem Amin XII

unter Öffnung des Epoxidringes zugänglich. D steht hierbei für 45 einen ungesättigten Rest, welcher dem gesättigten bzw. teilgesättigten Rest A<sup>2</sup> in VIII entspricht, und R<sup>11</sup> bedeutet einen Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze oder den

15

Rest eines 1- bis 3-wertigen aliphatischen  $C_1$ - $C_6$ -Alkohols. Handelt es sich um einen mehrwertigen Alkohol, so können dessen übrige Hydroxylgruppen auch verestert sein, und zwar vorzugsweise mit Fettsäuren.

 $_{
m R^{11}\ kann}$  dabei ebenfalls durch den Rest -N(R<sup>6</sup>)R<sup>7</sup> ersetzt werden.

Aus den durch die Umsetzung gegebenenfalls erhaltenen Estern bzw. Amiden lassen sich beispielsweise nach bekannten Reaktionen, wie 10 alkalische Hydrolyse und gewünschtenfalls Ansäuern, die Fettsäuren bzw. deren Alkalisalze herstellen.

Die Ammoniumsalze sind vorzugsweise direkt aus den epoxidierten Fettsäuren durch Umsetzung mit XII erhältlich. In diesem Fall 15 erhält man die bevorzugten Ammoniumsalze mit \*\*MNR\*6R\*7 als Kation, in dem R\*6 und R\*7 dieselben Bedeutungen haben wie in der Aminogruppe des Fettsäureesters. Durch nachträgliche Umsetzung einer Fettsäure VIII mit einem Amin lassen sich beliebige Ammoniumsalze darstellen.

Als ungesättigte unverzweigte aliphatische Fettsäuren, von denen sich die epoxidierten Fettsäurederivate X ableiten, kommt die Ricinolsäure als ungesättigte Hydroxyfettsäure in Betracht, vorzugsweise jedoch

einfach ungesättigte  $C_9$ - $C_{25}$ -Fettsäuren wie Petroselinsäure, Undecensäure,  $\Delta^9$ -Decylensäure,  $\Delta^9$ -Dodecylsäure, Vaccensäure, Palmitoleinsäure, Erucasäure sowie vor allem Ölsäure

30 - zweifach ungesättigte  $C_9$ - $C_{25}$ -Fettsäuren wie Stilingasäure, bevorzugt Linolsäure

25

dreifach ungesättigte Fettsäuren wie Elaeostearin- und bevorzugt Linolensäure.

Ungesättigte  $C_{18}$ -Fettsäuren sind aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit besonders geeignet.

Ferner sind die durch Isomerisierung der Doppelbindung erhältli-40 chen Säuren geeignet.

Es lassen sich ebenso Fettsäure- oder Fettsäureestergemische, wie sie beispielsweise durch Umesterung oder Verseifung von natürlichen Fetten mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen, bevorzugt Methanol, erhältlich 45 sind, verwenden.

16

Vorzugsweise geht man bei der Herstellung der Verbindungen VII von natürlichen Fetten, also den Glycerinestern aus, die mindestens einen ungesättigten Rest D enthalten. Solche natürlichen Fette sind beispielsweise Olivenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Talg, Fischöle, Tallöle, Rizinusöl, Kokosöl, Hanföl, Spermöl, Schmalz, Talg, Gänsefett, Rindertalg, Klauenöl, Talgfettsäure, Leindotteröl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl, Palmöl, Euphorbiaöl sowie vor allem Sojaöl und Rüböl.

- 10 Die Epoxidierung nimmt man in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Verbindung XI mit Persäuren wie Perameisensäure und Peressigsäure vor. Einige epoxidierte Fettsäurederivate X sind jedoch auch handelsüblich.
- 15 Bei den Aminen XII handelt es sich um Ammoniak, primäre oder sekundåre Amine mit einem unsubstituierten  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder einem substituierten  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkylrest.
- Die Amine können verzweigt sein und mehrere Hydroxy- oder Amino20 gruppen tragen wie (Trishydroxymethylen)methylamin, haben jedoch
  bevorzugt mindestens einen unverzweigten ω-Hydroxyalkylrest oder
  einen ω-Aminoalkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei der Alkylrest
  durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, NH-Gruppen oder
  N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann. Ferner sind die
  25 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituierten Derivate geeignet, wenn sie noch mindestens eine reaktive Amino- oder Iminogruppe enthalten.

Als aliphatische Amine eignen sich kurzkettige sekundåre Amine, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, 30 Dibutylamin, die entsprechenden gemischt substituierten Amine beispielsweise Methylethylamin, sowie primäre Amine, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamine wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin und Hexylamin sowie verzweigte Amine beispielsweise Isopropylamin. Davon werden die Umsetzungsprodukte VIII der primären Amine bevorzugt, da diese eine alkoxylierbare Iminogruppe enthalten.

Als substituierte Amine kommen bevorzugt die Umsetzungsprodukte VIII der folgenden Amine in Betracht:

40

45

- Hydroxyalkylamine wie Mono- und Diethanolamin, Mono- und Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-[(2-Aminoethyl)amino]ethanol, 3-Aminopropanol, Aminopropyldiethanolamin, Aminosorbit, Glucamin und N-alkylsubstituierte Hydroxyalkylamine wie Methylethanolamin, n-Propylethanolamin, Butylethanolamin, N-Methylglucamin und 2-Aminobutanol-1,

- Aminoalkylamine wie Ethylendiamin, Trimethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, 3-(2-Aminoethoxy)propylamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethylamin, 3-(3-Aminopropoxy)propylamin und deren symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Mono- und Dialkylderivate wie N,N-Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethylamin, Diethylaminopropylamin, 1-Diethylamino-4-aminopentan, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin.

Ferner kann es sich bei den Aminen um Aminosäuren handeln.

15 Die Umsetzung der epoxidierten Fettsäurederivate mit den Aminosäuren führt zu den neuen Fettsäurederivaten VIIIa der allgemeinen Formel

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

A<sup>3</sup> ein aliphatischer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoff-25 kette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel IXa

35 enthält

20

- ein Rest -N(R<sup>6</sup>)R<sup>7</sup>, einen Hydroxylrest sowie dessen Alkalioder Ammoniumsalze, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder ein Rest eines
  Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die beiden letzteren Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren
  oder gleiche oder verschiedene Reste A<sup>3</sup> sein können und
- R<sup>9</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der hydroxy-, aminosubstituiert und/oder aminocarbonylsubstituiert sein kann und/oder durch nicht benachbarte NH-Gruppen unterbrochen sein kann und einen Rest

18

 $-SO_3H$  oder mindestens einen Rest -COOH trägt sowie deren Alkalisalze oder Ammoniumsalze und

R10 Wasserstoff oder einer der Reste R9.

- Dabei sind unter Aminosäuren NHR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> aliphatische Carbonsäuren oder Sulfonsäuren mit Amino- und/oder Iminogruppen zu verstehen. Die Carbon- bzw. Sulfonsäuren sind bevorzugt unverzweigt. Sie können ferner weitere Säure- bzw. Säureamidgruppen tragen und gegebenenfalls mit Hydroxylresten substituiert sein. Dabei ist es für die Wirkung von VII und VIIIa unerheblich, ob D- oder L-Formen bzw. Gemische verwendet werden. Die bekannten Aminosäuren sind in der Regel beispielsweise durch Strecker-Reaktion gut zugänglich. Ein großer Teil ist obendrein noch handelsüblich. Als
  - Monocarbonsäuren wie Valin, Leucin, Isoleucin, Ornithin,
     Citrullin, Serin, Threonin, bevorzugt Alanin, Arginin, Lysin,
     besonders bevorzugt Glycin und Sarcosin
- Dicarbonsauren wie Asparagin, Asparaginsaure, Glutamin, Glutaminsaure, besonders bevorzugt Iminodiessigsaure und Ethylendiamindiessigsaure
- 25 Tricarbonsäure wie Asparaginsäuremonoessigsäure und
  - Sulfonsäuren wie N-Methyltaurin und Taurin.

Die Umsetzung der epoxidierten Fettsäureester, -säuren oder deren 30 Salze mit den Aminen erfolgt in der Regel bei 30 bis 280°C, bevorzugt 80 bis 140°C, vorzugsweise in Gegenwart eines alkalischen Katalysators wie Alkalihydroxyde, -carbonate oder -alkoholate beispielsweise Natriummethylat. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar sind. Beispielsweise ist die 35 Reaktion bei 120°C nach 2 bis 4 Stunden beendet.

Man kann die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels vornehmen, was jedoch meistens nicht erforderlich ist, so daß man vorzugsweise ohne Lösungsmittel arbeitet.

Handelt es sich bei den Aminen nicht um Flüssigkeiten, sondern um Feststoffe wie beispielsweise die Aminosäuren, so ist ihre Umsetzung als Suspension in wasserlöslichen bzw. teilweise wasserlöslichen Lösungsmitteln bevorzugt. Beispielsweise eignen sich mehrwertige Alkohole sowie besonders Glycerin, Ethylenglykol und Propylenglykol, da sie anschließend im Produkt verbleiben können. Da in der Regel die Aminosäure teils als Lösung teils ungelöst

vorliegt, wird in einer bevorzugten Ausführungsform das Na-Salz der Aminosäure in beispielsweise Propylenglykol mit dem alkalischen Katalysator vorgelegt und die epoxidierte Verbindung XI zudosiert. Vorteilhaft sind hierbei Reaktionstemperatur von 60 5 bis 200°C, insbesondere 100 bis 180°C.

Ein weiteres vorteilhaftes Verfahren ausgehend von festen Aminen ist die Umsetzung in der Schmelze. Hierzu sind Temperaturen erforderlich, bei denen das Gemisch als eine Art Schmelze vorliegt, die durchaus unterhalb des Festpunktes der Aminosäure selber liegen können, in der Regel oberhalb 200°C. Abhängig von der beginnenden Zersetzung der Aminosäuren liegt der bevorzugte obere Temperaturbereich bei 220 bis 260°C. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird die Aminosäure in wenig Wasser gelöst und zusammen mit der Base und der epoxidierten Fettsäure bzw. deren Ester erwärmt. Die hohen Temperaturen bewirken ein direktes Verdampfen des Wassers, so daß das Reaktionsgemisch als Schmelze vorliegt.

- 20 Das Amin wird im allgemeinen in stöchiometrischer bis 5-molarer vorzugsweise 2,5-molarer Menge pro Epoxideinheit eingesetzt. Werden epoxidierte Fettsäuren umgesetzt, so empfiehlt sich die Umsetzung mit mindestens 2 Äquivalenten Amin, da ein Teil des Amins unter Bildung des Ammoniumsalzes abreagiert.
- Durch Umsetzung der Fettsäureester mit den Aminen erhält man bei Umsetzung mit 1,4 bis 5 Äquivalenten des Amins, vor allem die Fettsäureamide als Reaktionsprodukte. Ein größerer Aminüberschuß ist möglich, erfordert jedoch unter Umständen anschließend die 30 Abtrennung des nicht umgesetzten Amins.

Bei der Umsetzung der epoxidierten Verbindung X mit den Aminen XII erhält man in aller Regel Isomerengemische, da sich die Oxiranringe an beiden C-O-Bindungen öffnen können.

Geht man von natürlichen Fetten aus, so erhält man ein Reaktionsgemisch, welches neben den Verbindungen VIII noch Glycerin und eventuell die Amide gesättigter Fettsäuren enthalten kann. Diese Stoffe brauchen für die nachfolgende Alkoxylierung jedoch nicht 40 abgetrennt zu werden, da sie nicht stören.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Umsetzungsprodukte VIIIa von epoxidierten Fettsäurederivaten mit Aminosäuren zu Verbindungen mit guten grenzflächenaktiven Eigenschaften führen, die somit zur Verwendung als anionische Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln hervorragend geeignet sind. Im Test sind nie-

drige Oberflächen- und Grenzflächenspannung festzustellen. Dar-

20

überhinaus zeigen sie ein gutes Fettlösevermögen und ein gutes Primärwaschvermögen.

- Ferner sind in Kombination mit nichtionischen Tensiden wie 5 C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol mit 7 Mol Ethylenoxid beim Primärwaschvermögen synergistische Effekte zu beobachten, die bisher bekannte Effekte bei Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden übertreffen.
- 10 Gute Eigenschaften der Verbindungen VIIIa sind bereits bei den Fettsäureestern zu beobachten. Eine bessere Wirkung zeigen die Säuren bzw. ihre Salze. Sie werden jedoch aufgrund der besseren Löslichkeit noch von den Fettsäureamiden übertroffen.
- 15 Die alkoxylierten Aminohydroxyfettsäurederivate VII zeigen in anwendungstechnischen Tests gute fettlösende Eigenschaften. Diese fettlösenden Eigenschaften sind eine sehr wichtige Forderung im Bereich von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, da generell Fette die Benetzung von anderen Schmutzpartikeln verhindern.
- 20 Ebenso bedeutsam ist das Fettlösevermögen eines Tensids für die Wäsche von Textilien. Oftmals sind Tenside mit solchen Eigenschaften schlecht wasserlöslich, was sich in niedrigen Trübungspunkten zeigt.
- 25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen VII weisen neben der guten Fettlösekraft gleichzeitig höhere Trübungspunkte auf, so daß sie beispielsweise als Tensid in einem Vollwaschmittel geeignet sind.
- Die obenbeschriebenen alkoxylierten Aminohydroxyfettsäurederivate 30 werden in Waschmitteln allein oder in Kombination mit mindestens einem anionischen und/oder nichtionischen Tensid meistens in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Formulierung, eingesetzt.
- 35 Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl
- 40 für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den U.S.A. und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engn. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungs-45 mitteln können Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,

21

Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden.

Unter phosphatreduzierten Waschmitteln sollen solche Formulierun5 gen verstanden werden, die höchstens 25 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als Pentanatriumtriphosphat. Bei den Waschmitteln
kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nichtionische
oder Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden in
10 Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise
8 bis 30 Gew.-%.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 15 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxy20 lierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt,
daß man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis
C<sub>18</sub>-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend
sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise
25 Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise
3 bis 20 Mol, Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls

- Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte  $C_8$  bis  $C_{22}$ -Alkohole, die Ethylenoxid und Propylen- oxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten  $C_8$  bis  $C_{22}$ -Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blocken oder in statistischer Verteilung enthalten.
- 35 Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie  $C_8$  bis  $C_{24}$ -, vorzugsweise  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von  $C_8$  bis  $C_{24}$ -Carbonsäuren.
- Weitere geeignete anionische Tenside sind C-9- bis C20-linear40 Alkylbenzolsulfonate (LAS). Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Fettsäurederivate in LAS-armen Waschmittelformulierungen
  mit weniger als 4 %, besonders bevorzugt in LAS-freien Formulierungen eingesetzt.
- 45 Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und

\_\_\_\_\_\_

Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte 5 C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von 10 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statisischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxid ein. 15 Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 20 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur XIII bzw. XIV

wobei Y ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, X ein H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und 30 Z ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht Y für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, X für CH<sub>3</sub>- und Z für einen C<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von 35 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

40 Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der WO-A-95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel

45 
$$L^1 - CO - NH - (CH_2)_n - O - (AO)_x - L^2$$

in der

- L1 einen C5- bis C21-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,
- L<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,
- 5 A für C2- bis C4-Alkylen steht,
  - n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und
  - x einen Wert von 1 bis 6 hat.

und WO-A-94/24251.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von 10 n-Butyltriglykolamin der Formel  $H_2N$ - $(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$  mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel  $H_2N$ - $(CH_2-CH_2-O)_4-C_2H_5$  mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Fettsäuremethylestern.

- 15 Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem einen oder mehrere anorganische Builder. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.
- Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene
  Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X,
  B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na
  25 teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium
  ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise
  beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035,
  US-A-4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070A
- Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder 35 Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Liund Mg-Silikate eingesetzt.

Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erd40 alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen 45 von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% zugesetzt. Sie werden in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

In pulver- oder granulatförmigen sowie in flüssigen Waschmittel10 formulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0,1 bis
20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen
mit anorganischen Buildern enthalten. Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel können außerdem als sonstige übliche
Bestandteile ein Bleichsystem bestehend aus mindestens einem
15 Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator enthalten.

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonat in Form ihrer Alkali- insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen 20 von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkali- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren bzw. -Salze 25 sind z.B. Mg-Monoterephthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist Kaliumperoxomonosulfat (Oxon).

Geeignete Bleichaktivatoren sind z.B.

30

- Acylamine wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin
- 35 acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam
- substituierte Phenolester von Carbonsäuren wie z.B.
   Na-acetoxybenzolsulfonat, Na-octanoyloxybenzolsulfonat und
   Na-nonanoyloxybenzolsulfonat
  - acylierte Zucker wie z.B. Pentaacetylglucose
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylanthranil oder 2-Phenylanthranil

- Enolester wie z.B. Isopropenylacetat
- Oximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim
- 5 Carbonsäureanhydride, wie z.B. Phthalsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-nonanoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt. Die Bleich-

10 aktivatoren werden Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6,0 Gew.-% zugesetzt.

Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und
15 Sulfonimine wie sie in US-A-5 360 568, US-A-5 360 569 und
EP-A-0 453 003 beschrieben sind und Mn-Komplexe, vgl. z.B.
WO-A-94/21777. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie darin in Mengen bis
zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Falle der sehr
20 aktiven Mangankomplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.% enthalten.

Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich um üblicherweise in Waschmitteln eingesetzte Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem

- 25 kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase<sup>®</sup> und
- 30 Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase® (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym® (Hersteller Novo Nordisk).

Die Waschmittel enthalten als sonstige übliche Bestandteile vor-35 zugsweise Soil release Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich z.B. um

- Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromati-
- schen und aliphatischen Dicarbonsäuren. Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zweiund/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige
  Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039,
  GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984,
- 45 EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020.

PCT/EP96/04560 WO 97/16408

26

Weitere geeignete Soil release Polymere sind amphiphile Pfropfoder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299, US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126 oder modi-5 fizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropyl-

cellulose oder Carboxymethylcellulose.

Vergrauungsinhibitoren und Soil release Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil release Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichtsverhåltnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylen-15 terephthalat/polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-4 403 866 bekannten Blockpolykondensate, die 20 Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsauren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese

amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25 25000.

Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines der 30 oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside,
- 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 42,5 Gew. % mindestens eines anorganischen Builders, 35
  - 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Gew. % eines Bleich-40 aktivators,
  - 0 bis 1, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-% eines Bleichkatalysators,

27

- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors auf Basis von wasserlöslichen Homopolymerisaten von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol, wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und

- N-Vinylpyrrolidon, vernetzten Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einer Teilchengröße
  von 0,1 bis 500, vorzugsweise bis zu 250 µm, wobei diese
  Copolymerisate 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%
  N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer enthalten. Weitere
- 10 Farbübertragungsinhibitoren sind wasserlösliche und auch vernetzte Polymerisate von 4-Vinylpyridin-N-oxid, die durch Polymerisieren von 4-Vinylpyridin und anschließende Oxidation der Polymeren erhältlich sind.
- 15 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew. % mindestens eines organischen Cobuilders,
  - 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 20 0,2 bis 1,0 Gew. -% Lipase,
  - 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers.

In farbschonenden Spezialwaschmitteln (beispielsweise in soge-25 nannten Colorwaschmitteln) wird oft auf ein Bleichsystem vollständig oder teilweise verzichtet. Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Colorwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 30 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside.
- 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
  - 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
- 40 0.05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors, vgl. oben,
  - 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines organischen Cobuilders,
- . 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,

45

- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers, z.B. einem Pfropfpolymerisats von Vinylacetat auf Polyethylenglykol.
- Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können als sonstige übliche Bestandteile bis zu 60 Gew.-% an anorganischen Stellmitteln enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompakt15 waschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten, z.B. 550 bis 950 g/l, und zeigen einen Granulataufbau.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel enthalten beispielsweise

20

- 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside,
- 25 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors (vgl. oben),
  - 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Cobuilders,

30

- 0 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 35 0 bis 1,5 Gew. % eines Soil release Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
  - 0 bis 60 Gew.-% Wasser,
- 40 0 bis 10 Gew.-% Alkohole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol oder Glycerin.

Die Waschmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten. Als weitere Zusätze können gegebenenfalls z.B. Kom-45 plexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer und Korrosionsinhibitoren enthalten sein.

29

Unter Reinigern für harte Oberflächen sollen beispielsweise Reiniger für die Metall-, Kunststoff-, Glas- und Keramikreinigung, Fußbodenreiniger, Sanitärreiniger, Allzweckreiniger im Haushalt und in gewerblichen Anwendungen, technische Reiniger

- 5 (für den Einsatz in Autowaschanlagen oder Hochdruckreinigern), Kaltreiniger, Geschirreiniger, Handgeschirrspülmittel, Klarspüler, Desinfektionsreiniger, Reiniger für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, insbesondere als Flaschenreiniger, als CIP-Reiniger (Cleaning-in-Place) in Molkereien, Brauereien und son-
- 10 stigen Betrieben von Nahrungsmittelherstellern verstanden werden. Reiniger, die die erfindungsgemäßen Tenside enthalten, eignen sich besonders zum Reinigen harter Oberflächen wie Glas, Kunststoff und Metall. Die Reiniger können alkalisch, sauer oder neutral eingestellt sein. Sie enthalten üblicherweise Tenside in
- 15 Mengen von etwa 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt. Hierbei kann es sich um anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside sowie um Mischungen von Tensiden handeln, die miteinander verträglich sind, z.B. Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen oder aus kationischen und
- 20 nicht-ionischen Tensiden. Alkalische Reiniger können enthalten Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumsesquicarbonat, Kaliumsesquicarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Aminbasen wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ammoniak oder Silikat in Mengen bis zu 60 Gew.-%,
- 25 in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gewichts-%. Die Reiniger können außerdem Zitrate, Glukonate oder Tatrate in Mengen bis zu 80 Gew.-% enthalten. Sie können in fester oder in flüssiger Form vorliegen.
- 30 Die genannten Tenside VII und VIIIa eignen sich weiterhin als Durchfärbehilfssmittel bei der Lederfärbung.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern nichts anderes daraus hervorgeht.

Beispiele

35

A. Herstellung der Aminohydroxyfettsäurederivate VIII (allgemeine Vorschrift)

Eine Mischung aus n mol eines Amins und 29 g einer 30 %igen methanolischen Natriummethanolatlösung wurde unter Rühren bei 80°C mit 1 mol eines epoxidierten Fettsäureesters versetzt. Die Molmasse wurde durch Titration des Epoxids und/oder aus der Verseifungszahl bestimmt. Wenn sowohl Amidbildung als auch Epoxidöffnung erwünscht sind, ist eine mittlere Molmasse aus Epoxid-/Ver-

seifungszahl zugrunde gelegt worden. Anschließend wurde 4 Stunden

30

bei 90-95°C gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden als viskose Flüssigkeiten erhalten.

### Beispiel 6

Eine Mischung aus 111 g (1 mol) Sarkosin-Natriumsalz und 14,4 g einer 30 %igen Lösung von Natriummethanolat (0,08 mol) in Methanol wurden in 123 g Propylenglykol suspendiert. Bei Temperaturen von 160°C wurden 152,8 g (0,5 mol) epoxidierter Rübölmethylester zudosiert. Anschließend wurde 7 Stunden bei Temperaturen von 160 bis 170°C gerührt.

### Beispiel 7

15 Zu einer Lösung von 111 g (1 mol) Sarkosin-Natriumsalz in 150 ml Wasser wurden 3,6 g (0,09 mol) Natriumhydroxid gelöst in 3,6 g Wasser und 152,8 g (0,5 mol) epoxidierter Rübölmethylester gegeben. Unter Rühren wurde die Mischung 5 Stunden auf 240°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde als beiger Farbstoff erhalten.

## Beispiel 8

20

Zu einer Lösung von 22,5 g (0,3 mol) Glycin in 33 ml Wasser wurden 18,0 g (0,23 mol, 50 Gew.-%) Natronlauge gegeben, so daß sich 25 ein pH-Wert von 9-10 einstellte. Dazu wurden 47,3 g (0,15 mol) epoxidierter Rübölmethylester zugetropft. Unter Rühren wurde die Lösung auf 107-115°C erhitzt, wobei das Wasser innerhalb 80 min. abdestillierte. Der pH-Wert wurde mit 2 g (0,025 mol, 50 Gew.-%) Natronlauge auf pH 9-10 gehalten. Anschließend wurde die Mischung 30 6 h bei 230°C gerührt. Das Umsetzungsprodukt wurde als hellbeiger Feststoff erhalten.

#### Beispiel 9

- 35 Zu einer Lösung von 26,6 g (0,2 mol) Iminodiessigsäure in 30 ml Wasser wurden 15,6 g (0,2 Mol, 50 Gew.-%) Natronlauge gegeben, so daß sich ein pH-Wert von 9-10 einstellte. Dazu wurden 31,5 g (0,1 mol) epoxidierter Rübölmethylester getropft. Unter Rühren wurde die Lösung auf 102-115°C erhitzt, wobei das Wasser innerhalb
- 40 1 h abdestillierte. Der pH-Wert wurde mit 2,5 g (0,03 mol, 50 Gew.-%) Natronlauge auf pH 9-10 gehalten. Anschließend wurde die Mischung 8 h bei 230°C gerührt. Das Umsetzungsprodukt wurde als grau-beiger Feststoff erhalten.
- 45 B. Herstellung der alkoxylierten Fettsäurederivate VII (Beispiele 10 bis 14)

31

Die entsprechend der allgemeinen Vorschrift oder besonderen Ausführungsform Beispiel 7 erhaltenen Derivate VIII wurden mit m Mol Ethylenoxid (das entspricht k mol pro ursprünglich vorhandener Epoxideinheit) in Gegenwart von 1 Gew.-% Kaliumhydroxid (bezogen auf VIII) bei 100-110°C in einem Druckbehälter bei 1,4 bis 5,9 bar umgesetzt. Die Zugabezeit betrug 5 Stunden und es wurde weitere 4 Stunden nachgerührt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Form von gelben Pasten erhalten. (Die Anzahl der Epoxideinheiten wurde durch Titration ermittelt.)

10

# C. Anwendungstechnische Eigenschaften

Als anwendungstechnische Eigenschaften der Aminchydroxyfettsäurederivate VIII und der Alkoxylierungsprodukte VII wurde das Fett-15 ablösevermögen, der Trübungspunkt, das Schaumvermögen und die Oberflächenspannung von wäßrigen Zubereitungen untersucht.

Zur Bestimmung des Fettlösevermögens werden mit Motoröl bzw Olivenöl benetzte Festkörperplättchen horizontal in die zu untersuchende Tensidlösung (c = 1 g/l) getaucht. Gemessen wird die Zeit bis zum Ablösen des ersten Öltropfens vom jeweiligen Plättchen. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist das Fettablösevermögen.

Die Meßergebnisse des Fettlösevermögens der Substanzen der Bei-25 spiele 6, 7 und 10 bis 14 sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Der Trübungspunkt wurde nach DIN 53917 bestimmt. Dabei wird die Temperatur ermittelt, oberhalb derer sich die Lösung trübt und somit als Mischung zweier flüssiger Phasen vorliegt. Je niedriger 30 die Trübungstemperatur, desto geringer ist im allgemeinen das Schaumvermögen.

Das Schaumvermögen wurde nach DIN 53902 durch Messung des Schaumvolumens in ml eine Minute nach Beendigung der Schaumerzeugung 35 bestimmt.

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53914 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wird, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsober-40 fläche herauszuziehen.

Die Meßergebnisse der Substanzen der Beispiele sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 4

Bsp.	Fettsäureester	Amin	E	щ (k)	Fetta	Fettablösevermögen bei 40°C [sec.] Olivenöl	n bei 40°C (s anðl	. ]
					Teflon	V2A Stahl	Keramik	Glas
9	Rübölmethylester	Sarcosin	7		340	260	420	27
7	Rubólmethylester	Sarcosin	7	•	20	120	49	56
10		Ethanolamin	7	9	7	425	120	14
: ;	•	•	7	ю	4	53	64	27
17	Sojaðl	Ethanolamin	ø	18 (6)	13	14	06	
13	Sojačl	Ethylendiamin	ဖ	18 (6)	9	18	15	er .
14	Rubolmethylester	Sarcosin	7	9	266	165	100	92

Tabelle 5

:	Bsp.	Trübungspunkt [°C]	Schaumvermögen [ml]	Oberflächenspannung [mN/m]
5	6	>100	220	41
	7	>100	370	44
	10	52	70	33,5
	11	61	90	35

10

Die erfindungsgemäßen Tenside VIIIa wurden unter Standardbedingungen (60°C, 5 g/l, 19 % Zusatz VIIIa) in der Modellwaschmittelformulierung A ohne weitere Tenside geprüft.

15 Weiterhin wurden die erfindungsgemäßen Tenside von Beispiel 8 und 9 in Kombination mit einem nichtionischen Tensid in einer Modell-waschmittelformulierung A ohne weitere Tenside unter Standardbedingungen (60°C, 5 g/l, 19 % Zusatz, davon 38,6 % VIIIa und 61,4 % C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol mit 7 mol Ethylenoxid) geprüft.

20

Tylose CR 1500 p

Natriumperboratmonohydrat
Tetraacetylethylendiamin

Die Waschversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

	Waschgerät	Launder-O-meter der Fa. Atlas
25	Waschzyklen	1
	Spůlzyklen	1
	Waschtemperatur	60°C
	Waschdauer	30 Min.
30	Wasserhärte	3 mmol/1
	Ca:Mg	4:1
	Flottenmenge	250 ml
	Waschmittelkonzentration	5 g/l
35	Schmutzgewebe	WFK 10 D, WFK 20 D Testgewebe der WfK-Testgewebe GmbH EMPA 101, EMPA 104 Testgewebe der Eidgenössischen Ma- terialprüfanstalt St. Gallen
4.0	Waschmittelformulierung A:	
40	Zeolith A	30 %
	Natriumcarbonat	12 %
	Natriumsilikat	3 %

1,2 %

14,4 %

4 %

34 5 %

Acrylsäure/Maleinsäure-

Copolymer MW 70000

0,5 %

Seife Natriumsulfat

4 %

Wasser

6,9

erfindungsgemäßes Tensid

19 % (oder 19 % einer Mischung aus 61,4 % erfind.gemäß Tensid und 38,6 % C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol mit 7 Mol

Ethylenoxid △ 7 EO)

Nach dem Spülen wurde geschleudert und die Gewebe zum Trocknen einzeln aufgehängt. Vermessen wurde das Gewebe mit einem Elrepho 2000 der Fa. Data Color, Heidenheim, und zwar 6 Meßpunkte pro Gewebestück. Der Remissionswert wurde bei 480 nm ermittelt.

In Tabelle 6 sind die Remissions-Summen-Wert R und die Mittelwerte des Primärwaschvermögens zusammengefaßt.

Tabelle 6

20			
	anionisches Tensid	nichtionisches Tensid	Remission (Σ R)
	-	•	139,7
	-	C <sub>13/15</sub> -Oxoalkohol mit 7 EO	192,2
25	Dodecylbenzolsulfonat	•	168,7
	Dodecylbenzolsulfonat	C <sub>13/15</sub> -Oxoalkohol mit 7 EO	184,9
	Glycin + Rübölmethylester (2:1) Beispiel 8	•	169,8
30	Iminodiessigsäure + Rübölmethylester (2:1) Beispiel 9	-	152,0
	Glycin + Rübölmethyl- ester (2:1)	C <sub>13/15</sub> -Oxoalkohol mit 7 EO	205,7
	Iminodiessigsäure + Rübölmethylester (2:1)	C <sub>13/15</sub> -Oxoalkohol mit 7 EO	218,5

Die erfindungsgemäßen Tenside können in den folgenden beispielhaften Waschmittelformulierungen eingesetzt werden.

Waschmittelzusammensetzungen A-P

					35					
ď	7,5	7			4					
0		9	2				7			
z	2,5	5			13,5		2			
×		6		Þ						9
L		6		7					4	
×		6				10	_			
D.		6				10				
н		10	3	4,5				4		
Ħ	7,5	1,5		E			3			
ט	6					10				
Eq	8					8				
ធ	1	12				2				
Ω	9	6					4,5			
U	ω	7				7				
В		6			10					
A		a			10					
Bestandteile	lineares Alkyl- benzolsulfonat	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl- sulfat	C <sub>12</sub> -Fettalkohol x 2 EO-sulfat	C12-C18-Fett- alkohol x 4 EO	C12-C18-Fett- alkohol x 7 EO	$C_{13}$ - $C_{15}$ - $Oxo$ -alkohol x 7 $EO$	C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> -Oxo- alkohol x 11 EO	C16-C18-Glucamid	C12-C14-Alkyl- polyglucosid	Cg.Clg.Fett. såuremethyl. tetraglykolamid

Tabelle 7

(Fortsetzung der Tabelle	Tabel	1e 7)										Ì		   	-	Ĭ
Restandteile	A	m	Ü	Ω	M	E4	ບ	H	ы	ם	×	2	Σ	z		۵
00160	1	2			0,5	2	0,5	9,0		2	2	2	2	1,5	2	Į
26116	,	,				,	T			1	2	2	2			
Na-metasilikat	~	73	3,5			า					,			1		- }
1041 - CV				8			2,5	4						0,5		
Na Stitue					8								9'0			
Mg-Silikat					٦,	5	ı,	1.	5	1	74	36	36		55	25
Zeolith A	18	24	36	35	15	2	30,3	63	,	,	1	:		1	T	
Zeolith P	18													g	1	Ì
Schichtsilikat		12			14				12							
SKS 6 (Hoechst																
AG)										:	5					
amorphes Natri-										1.6	,					
tonodreom: Later	5	12	12	17		15	10,5	10	8		12	12	12		9	
Natitmicarpoid	;								T					7		
Natriumhydrogen-					o .											
carbonat									,							Ľ
Natriumcitrat		_			ഹ			7	•							
TARD	4	4	3,5	3,5	5,5	3	4	3,8	Ŋ	7	4	4	4			
Derborat - 4 - H20			155	22		20		24								_
Derborat - 2 - HaO			_	_			14,5									_
	<u> </u> ;	ļ:	$\downarrow$	$\downarrow$	٥				20	15	15	15	15			
Percarbonat	12	<u>-</u>			7.0											1

(Fortsetzung der Tabelle 7)

								37			<u> </u>		
Ф				0,5	0,5	0,2		15	0,5	0,2		9'07	
0	1				1			5			н	11	
N	н	0,5					2	2			1,5	33,5	
X	1	0,5	0,5	9'0	9'0		1,3	2	0,2	0,2			
ı	1	0,5	0,5	9'0	9'0	0,2	2,4	2		0,2		1	
×	1						3	5				1	
D	1						3	5				1	
1	1,5	0,5		9'0	9'0			5	0,2	0,2		0,3	
н	1,3	0,5		5'0	5'0		2,4	5		0,2			
9	1						3,5	8					
E4	2			0,5	0,5		3	2					
3	0,5	0,5		0,2	9'0	0,3	3,5	2		0,2		3,5	
Q	2,5						1,5	5					
ນ	1,5	0,8					3	2		0,2		3,5	
В	н	0,8					3	5		0,2			
¥.	1	0,8					3	5		0,2			
Bestandteile	Carboximethyl. cellulose	Soil release Additiv 1	Soil release Additiv 2	Lipase	Protease	Cellulase	Natriumsulfat	Cobuilder 1	Phosphonat	opt. Aufheller	Farbübertra- gungsinhibitor	Wasser	

Cobuilder 1 A AS/MS (Acrylsaure/Maleinsaure) - Copolymer MW 70000

40

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Fettsäureamidderivate mit nichtionisch hydrophil substituierten Amidgruppierungen und anionisch substituierten Amingruppierungen in der Fettsäureskette oder mit anionische substituierten Amidgruppierungen und nichtionisch hydrophil substituierten Amingruppierungen in der Fettsäurekette. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Fettsäureamidderivate über entsprechende epoxidierte Fettsäureamide und solche epoxidierte Fettsäureamide 10 selbst als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden. Weiterhin betrifft die Erfindung Mischungen aus Fettsäureamidderivaten mit Amingruppierungen in der Fettsäurekette und solchen mit Alkoxygruppen in der Fettsäurekette. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Wasch- und Reinigungsmittel, die die genannten Fettsäureamidderivate oder die genannten Mischungen von Fettsäureamidderivaten als Tenside enthalten.

Aus der DE-A 27 34 596 und der DE-A 27 34 597 sind die Verwendungen von Aminohydroxystearinsäureamiden bzw. -estern als 20 Waschaktivsubstanzen in Wasch- bzw. Kaltwaschmitteln bekannt.

Die EP-A-0 633 243 beschreibt ein Herstellungsverfahren für  $\beta$ -hydroxylierte sekundäre und tertiäre Amine. Die durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen wie beispielsweise Epoxydodecan mit Amino-25 säuren erhaltenen Produkte sind oberflächenaktive Substanzen und daher für zahlreiche Verwendungen geeignet.

Die US-A 3 155 658 offenbart die Umsetzung von Epoxycarbonsäureamiden mit Aminen. Die erhaltenen Produkte eignen sich als Korro-30 sionsinhibitoren, Mineralöladditive und Erzflotationshilfsmittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Tenside mit einem noch vorteilhafteren Eigenschaftsspektrum als bei den im Stand der Technik bekannten Tensiden bereitzustellen.

Demgemäß wurden Fettsäureamidderivate der allgemeinen Formel XV

$$A^4 - CO - N < R^{12}$$
 (XV)

gefunden, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

ein aliphatischer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XVI

5

enthält,

10 R<sup>12</sup> ein hydroxy- und/oder aminosubstituierte hydrophiler Rest mit 2 bis 40 C-Atomen,

 $R^{13}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder ein Rest  $R^{12}$ ,

ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann,

 $R^{15}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder ein Rest  $R^{14}$ ,

25 wobei die Bedeutung der beiden Substituentenpaare  $R^{12}/R^{13}$  und  $R^{14}/R^{15}$  auch vertauscht sein kann.

Als ungesättigte unverzweigte aliphatische Fettsäuren, von denen sich die Fettsäureamidderivate XV ableiten, kommt die Ricinol30 säure als ungesättigte Hydroxyfettsäure in Betracht, vorzugsweise jedoch

einfach ungesättigte C<sub>9</sub>-C<sub>25</sub>-Fettsäuren wie Petroselinsäure, Undecensäure, Δ9-Decylensäure, Δ9-Dodecylsäure,
 Vaccensäure, Palmitoleinsäure, Erucasäure, Elaidinsäure und vor allem Ölsäure,

zweifach ungesättigte C<sub>9</sub>-C<sub>25</sub>-Fettsäuren wie Stilingasäure und insbesondere Linolsäure sowie

40 dreifach ungesättigte  $C_9 \cdot C_{25} \cdot$  Fettsäuren wie Elaeostearin- und insbesondere Linolensäure.

Ungesättigte  $C_{18}$ -Fettsäuren sind aufgrund ihrer guten Verfügbar- 45 keit besonders geeignet.

40

Ferner sind die durch Isomerisierung der Doppelbindung erhältlichen Fettsäuren geeignet.

Den erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivaten XV können auch Ge-5 mische, insbesondere natürlich vorkommende Gemische solcher Fettsäuren, zugrundeliegen.

Die den Amidgruppierungen in XV zugrundeliegenden Amine HN(R12)R13 mit einem oder zwei nichtionischen hydrophilen Substituenten können verzweigt sein und mehrere Hydroxy- oder Aminogruppen tragen wie (Trishydroxymethylen)methylamin, haben jedoch vorzugsweise mindestens eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit jeweils 2 bis 5 C-Atomen, wobei die zugrundeliegende Alkylgruppe durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, NH-Gruppen, N-C1-C4-Alkylgruppen, N-C1-C4-Hydroxyalkylgruppen oder N-C1-C4-Aminoalkylgruppen unterbrochen sein kann. Ferner sind die N-C1-C4-alkylsubstituierten Derivate geeignet, wenn sie noch mindestens eine reaktive Amino- oder Iminogruppe enthalten.

20

Als derartige Amine kommen insbesondere folgende in Betracht:

Hydroxyalkylamine wie Mono- und Diethanolamin, Mono- und Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-[(2-Aminoethyl)amino]ethanol, 3-Aminopropanol, Aminopropyldiethanolamin, Aminosorbit, Glucamin und N-alkylsubstituierte Hydroxyalkylamine wie Methylethanolamin, n-Propylethanolamin, Butylethanolamin, N-Methylglucamin und 2-Aminobutanol-1,

Aminoalkylamine wie Ethylendiamin, Trimethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, 3-(2-Aminoethoxy)propylamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethylamin, 3-(3-Aminopropoxy)propylamin und deren symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Mono- und Dialkylderivate wie N,N-Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethylamin, Diethylaminopropylamin, 1-Diethylamino-4-aminopentan, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin und 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin.

Die den Amingruppierungen in der Pettsäurekette in XV zugrundeliegenden Amine HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup>) mit einem oder zwei anionischen Substituenten sind Amino- oder Iminocarbonsäuren ("Aminosäuren") 45 oder Amino- oder Iminosulfonsäuren, wobei Aminosäuren besonders bevorzugt werden. Diese Carbon- bzw. Sulfonsäuren sind vorzugsweise unverzweigt. Sie können ferner weitere Säure- bzw. Säure-

amidgruppen tragen und gegebenenfalls mit Hydroxylresten substituiert sein. Dabei ist es für die Wirkung unerheblich, ob D- oder L-Formen oder Gemische hieraus, z.B. Racemate, verwendet werden. Die bekannten Aminosäuren sind in der Regel beispielsweise durch Strecker-Reaktion gut zugänglich. Ein großer Teil der Aminosäuren ist handelsüblich. Als Aminosäuren kommen beispielsweise in Betracht:

- Monocarbonsäuren wie Valin, Leucin, Isoleucin, Ornithin,
   Citrullin, Serin, Threonin, insbesondere Alanin, Arginin,
   Lysin, vor allem Glycin und Sarcosin,
- Dicarbonsauren wie Asparagin, Asparaginsaure, Clutamin,
   Glutaminsaure, insbesondere Iminodiessigsaure und Ethylen diamindiessigsaure,
  - Tricarbonsäure wie Asparaginsäuremonoessigsäure und
  - Sulfonsäuren wie N-Methyltaurin und Taurin.

25

Stehen die Reste R<sup>13</sup> und/oder R<sup>15</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, sind hierbei Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl oder insbesondere Methyl oder Ethyl gemeint.

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV werden in vorteilhafter Weise dadurch hergestellt, daß man ein epoxidiertes Fettsäureamid der allgemeinen Formel XVII

30 
$$B^3 - CO - N < R^{12}$$
 (XVII)

in der  $B^3$  einen aliphatischen  $C_8$ - $C_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält, mit mindestens einem Äquivalent Amin der allgemeinen Formel  $HN(R^{14})R^{15}$  pro Epoxideinheit umsetzt, wobei die Substituenten  $R^{12}$  bis  $R^{15}$  die oben genannte Bedeutung haben.

40 Die Umsetzung der epoxidierten Fettsäureamide XVII mit den Aminen HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> erfolgt in der Regel bei 20 bis 280°C, insbesondere 50 bis 200°C, vor allem 80 bis 180°C, in der Regel bei Normaldruck und vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Katalysators, beispielsweise eines Alkalimetallhydroxids, Alkalimetallcarbonats oder Alkalimetallalkoholats wie Natriummethylat, Natriumethylat

42

oder Kalium-tert.-butylat. Die Umsetzung ist beendet, wenn keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar sind.

Bei der Umsetzung der epoxidierten Fettsäureamide XVII mit den 5 genannten Aminen erhält man in aller Regel Isomerengemische, da sich die Oxiranringe an beiden C-O-Bindungen öffnen können.

Die epoxidierten Fettsäureamide XVII selbst können durch Umsetzung von entsprechenden epoxidierten Fettsäureestern, Fettsäuren oder deren Salzen mit den Aminen HN(R<sup>12</sup>)R<sup>13</sup> erhalten werden. Dabei werden im Prinzip die gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, mitverwendeter Katalysatoren oder sonstiger Reaktionsparameter wie bei der Umsetzung der epoxidierten Fettsäuremide XVII mit den Aminen HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> angewandt.

- Die als Ausgangsmaterialien eingesetzten epoxidierten Fettsäureester, Fettsäuren oder deren Salze können durch Epoxidierung von
  entsprechenden ungesättigten Fettsäureestern, Fettsäuren oder
  deren Salzen nach üblichen Methoden hergestellt werden. Die
  20 Epoxidierung nimmt man dabei meist in an sich bekannter Weise
  durch Umsetzung mit Persäuren wie Perameisensäure und Peressigsäure vor. Einige epoxidierte Fettsäureester oder Fettsäuren sind
  jedoch auch handelsüblich.
- 25 Vorzugsweise geht man bei der Herstellung der epoxidierten Fettsäureester bzw. Fettsäuren von natürlichen Fetten, also den Glycerinestern, insbesondere Triglyceriden, aus, die mindestens einen ungesättigten Fettsäurerest enthalten. Solche natürlichen Fette sind beispielsweise Olivenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Talg, Fischöle, Tallöle, Rizinusöl, Kokosöl, Hanföl, Spermöl, Schmalz, Talg, Gänsefett, Rindertalg, Klauenöl, Talgfettsäure, Leindotteröl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl, Palmöl, Euphorbiaöl sowie vor allem Sojaöl, Rapsöl und Rüböl. Es lassen sich jedoch ebenso Fettsäureoder Fettsäureestergemische, wie sie beispielsweise durch Umesterung oder Verseifung von natürlichen Fetten mit C1-C4-Alkoholen, bevorzugt Methanol, erhältlich sind, verwenden.

Die Umsetzung der epoxidierten Fettsäureester bzw. Fettsäuren mit den Aminen  $HN(\mathbb{R}^{12})\,\mathbb{R}^{13}$  und die Umsetzung der epoxidierten Fett-

- 40 säureamide XVII mit den Aminen  $HN(R^{14})R^{15}$  kann man jeweils in Gegenwart eines Lösungsmittels vornehmen, was jedoch oft nicht erforderlich ist, so daß man häufig auch ohne Lösungsmittel auskommt.
- 45 Handelt es sich bei den Aminen  $\mathrm{HN}(\mathbb{R}^{12})\mathbb{R}^{13}$  oder  $\mathrm{HN}(\mathbb{R}^{14})\mathbb{R}^{15}$  nicht um Flüssigkeiten, sondern um Feststoffe wie beispielsweise die Aminosäuren, so ist ihre Umsetzung als Suspension in wasserlöslichen

oder teilweise wasserlöslichen Lösungsmitteln möglich. Beispielsweise eignen sich mehrwertige Alkohole sowie insbesondere Glycerin, Ethylenglykol und Propylenglykol, da sie anschließend im Produkt verbleiben können. Da in der Regel die Aminosäure teils als Lösung teils ungelöst vorliegt, wird in einer bevorzugten Ausführungsform das Na-Salz der Aminosäure in beispielsweise Propylenglykol mit dem basischen Katalysator vorgelegt und der Reaktionspartner zudosiert; vorteilhaft sind hierbei Reaktionstemperatur von 60 bis 200°C, insbesondere 100 bis 180°C. Es ist auch möglich, die genannten Amine, insbesondere die Aminosäuren, als rein wäßrige Lösungen in der Umsetzung einzusetzen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird das Na-Salz der Aminosäure als Feststoff dem Reaktionsgemisch zugefügt.

- 15 Ein weiteres vorteilhaftes Verfahren ausgehend von festen Aminen wie beispielsweise Aminosäuren ist die Umsetzung in der Schmelze. Hierzu sind Temperaturen erforderlich, bei denen das Gemisch als eine Art Schmelze vorliegt, die durchaus unterhalb des Festpunktes der Aminosäure selber liegen können, in der Regel oberhalb 20 200°C. Abhängig von der beginnenden Zersetzung der Aminosäuren liegt der bevorzugte obere Temperaturbereich bei 220 bis 260°C. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird die Aminosäure in wenig Wasser gelöst und zusammen mit der Base und der epoxidierten Fettsäure bzw. deren Ester erwärmt. Die hohen Temperaturen bewirzet hals Schmelze vorliegt.
- Die epoxidierten Fettsäureester, epoxidierten Fettsäuren oder deren Salze werden in der Regel mit einem oder annähernd einem 30 Äquivalent Amin HN(R<sup>12</sup>)R<sup>15</sup> pro Carbonsäureeinheit umgesetzt. Ein solches Herstellungsverfahren für die epoxidierten Fettsäure-amide XVII ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Amin reagiert allein oder zum stark überwiegenden Teil mit der Ester-bzw. Carbonsäurefunktion unter Amidbildung, die Epoxidgruppierung bleibt vollständig oder nahezu vollständig erhalten. Werden epoxidierte Fettsäuren in der Säureform eingesetzt, so empfiehlt sich die Umsetzung mit bis zu zwei Äquivalenten Amin, da ein Teil des Amins unter Bildung des Ammoniumsalzes abreagiert.
- 40 Die epoxidierten Fettsäureamide XVII werden mit mindestens einem Äquivalent Amin HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> pro Epoxideinheit umgesetzt, bevorzugt werden 1 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,3 Äquivalente Amin pro Epoxideinheit.
- 45 Ganz besonders bevorzugt wird eine Fahrweise, bei der man die Umsetzung der epoxidierten Fettsäureester bzw. Fettsäuren mit den Aminen  $HN(R^{12})R^{13}$  und die anschließende Umsetzung der erhaltenen

epoxidierten Pettsäureamide XVII mit den Aminen HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> in einer zweistufigen "Eintopf"-Synthese, d.h. im selben Reaktionsgefäß ohne Zwischenisolierung, durchführt. So kann man beispielsweise epoxidierte Fettsäureniedrigalkylester oder epoxidierte Triglyceride mit Hydroxalkylaminen oder Aminoalkylaminen alkoholatkatalysiert zu den entsprechenden epoxidierten Fettsäureamiden XVII umsetzen und anschließend mit dem festen Na-Salz einer Aminosäure oder mit der wäßrigen Lösung eines solchen Salzes daraus das Fettsäureamidderivat XV herstellen. Beispielsweise kann man auch epoxidierte Fettsäureniedrigalkylester oder epoxidierte Triglyceride mit dem Na-Salz einer Aminosäure in Lösung oder Suspension zu den entsprechenden epoxidierten Pettsäureamiden XVII umsetzen und anschließend durch Weiterreaktion mit Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen daraus das Fettsäureamidderivat XV herstellen.

Die beschriebenen epoxidierten Fettsäureamide XVII stellen somit ein zentrales Zwischenprodukt auf dem Weg zu den Fettsäureamidderivaten XV dar. Ausgehend von den Verbindungen XVII lassen sich jedoch nicht nur die als Tenside geeigneten Endprodukte XV darstellen sondern auch Tenside anderer Struktur, die durch Umsetzung der Verbindungen XVII mit allen möglichen Arten von N-, S-, O- oder C-Nucleophilen unter Öffnung des Oxiranringes erhältlich sind. Beispiele für solche N-, S-, O- oder C-Nucleophile und andere verwendbare Nucleophile sind die folgenden:

N-Nucleophile:

Amine (z.B. NH<sub>3</sub>, Urotropin), Aminosauren,
Aminoacetonitrile (z.B. RNH-CHR'-CN), Amide,
Harnstoffe, Thioharnstoffe, Imide, Hydroxylamine (z.B.H<sub>2</sub>NOH), Hydrazine (z.B. H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>),
Hydrazide (z.B. RCONHNH<sub>2</sub>), Cyanamide
(z.B. RNH-CN), Nitrocyanamide
(z.B. NaN(NO<sub>2</sub>)CN), Isocyanid (¬N=C), Nitrat,
Nitrit (NO<sub>2</sub>-), Azid (N<sub>3</sub>-), Nitrone, N-Oxide,
Cyanate, Isocyanate (NCO<sup>-</sup>), Isothiocyanat,
Guanidine, Cyanguanidin, Formamidin;

35

30

O-Nucleophile:

Alkohole (z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole, auch mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Glycerin), Zucker (z.B. Glucose, Saccharose), Carboxylate (z.B. Acetate, Formiate, Oxalate, Lactate, Salze der Apfelsäure) und die entsprechenden freien Säuren, Wasser, Hydroxid (OH<sup>-</sup>), Hydroperoxid (OOH<sup>-</sup>), Phenolate;

40

45

45

S-Nucleophile: Bisulfit (HSO<sub>3</sub>), Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>2</sup>), Thiocyanat

(SCN-), Isothiocyanat, S22-, Mercaptane (HS-,

 $RS^-$ ),  $S_2O_3^{2-}$ ;

10

5 C-Nucleophile: Cyanid, Carbanionen bzw. Enolate, z.B. von

Ketonen, Estern, Säuren, auch von Nitrilen und Nitroverbindungen, 1,3-Dicarbonyl-

verbindungen (z.B. Malonsäureester, β-Keto-

ester) und deren Analoga wie z.B. Malodinitril (NC-CH2-CN), Enamine, Imine und deren

Iminiumsalze (wie z.B. H<sub>2</sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), Cyanhy-

drine, Acetylide (R-C=C<sup>-</sup>), 1,3-Dithiane;

andere Nucleophile: Phosphonate, Borate und die entsprechenden

freien Säuren, LiAIH4 und andere H'-Donato-

ren, Halogenide.

Bei den genannten Verbindungen bedeuten R und R' organische Reste.

20 Demgemäß sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung epoxidierte Fettsäureamide der allgemeinen Formel XVII

25 
$$B^3 - CO - N <_{R_{13}}^{R_{12}}$$
 (XVII)

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

30 B<sup>3</sup> ein aliphatischer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Epo-

xidgruppierungen enthält,

R12 ein hydroxy- und/oder aminosubstituierter hydrophiler

Rest mit 2 bis 40 C-Atomen oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest,

der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der

freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte

Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-

40 gruppen unterbrochen sein kann, und

R13 Wasserstoff, ein unsubstituierter C1-C6-Alkylrest oder

ein Rest R12,

45 als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Fettsäureamidderivate XV Verbindungen mit ausgezeichneten grenzflächenaktiven Eigenschaften sind, die sich somit zur Verwendung als anionische Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln hervorragend eignen. Im Test 5 sind niedrige Oberflächen- und Grenzflächenspannung festzustellen. Darüberhinaus zeigen sie ein gutes Fettlösevermögen und ein gutes Primärwaschvermögen. Das äußerst vorteilhafte Eigenschaftsprofil dieser Tenside erklärt sich hauptsächlich aus der ausgewogenen Balance zwischen nichtionisch hydrophilen und anionischen Substituenten in XV.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV als Tenside in hierfür üblichen Mengen sowie sonstige für 15 derartige Mittel übliche Zusatzstoffe enthalten.

Ferner sind in Kombination mit nichtionischen Tensiden wie alkoxyierten langkettigen Alkoholen, z.B. C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol mit 7 Mol
Ethylenoxid, beim Primärwaschvermögen synergistische Effekte zu
20 beobachten, die bisher bekannte Effekte bei Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden übertreffen. Teilweise treten
auch synergistische Effekte mit anionischen Tensiden, z.B. mit
Fettalkoholsulfonaten oder Fettalkoholestersulfaten, auf.

25 Die Fettsäureamidderivate XV zeigen in anwendungstechnischen Tests gute fettlösende Eigenschaften. Diese fettlösenden Eigenschaften sind eine sehr wichtige Forderung im Bereich von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, da generell Fette die Benetzung von anderen Schmutzpartikeln verhindern. Ebenso bedeutsam ist das Fettlösevermögen eines Tensids für die Wäsche von Textilien. Oftmals sind Tenside mit solchen Eigenschaften schlecht wasserlöslich, was sich in niedrigen Trübungspunkten zeigt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen XV weisen neben der guten 35 Fettlösekraft gleichzeitig höhere Trübungspunkte auf, so daß sie beispielsweise als Tensid in einem Vollwaschmittel geeignet sind.

Die Verbindungen XV werden in Waschmitteln allein oder in Kombination mit mindestens einem anionischen und/oder nichtionischen 40 Tensid meistens in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Formulierung, eingesetzt.

Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger 45 Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-%

47

Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den U.S.A. und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engn. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden.

Unter phosphatreduzierten Waschmitteln sollen solche Formulierungen verstanden werden, die höchstens 25 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als Pentanatriumtriphosphat. Bei den Waschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nichtionische oder Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden in Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%.

20 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C9- bis C11-Alkoholsulfate, C12- bis C13-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt,
daß man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis
30 C<sub>18</sub>-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend
sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise
Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise
3 bis 20 Mol, Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls
Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche
alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in stati-

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie  $C_8$ - bis  $C_{24}$ -, vorzugsweise  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von  $C_8$ - bis  $C_{24}$ -Carbonsäuren.

45

Weitere geeignete anionische Tenside sind C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS). Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Fettsäurederivate in LAS-armen Waschmittelformulierungen mit weniger als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt in LAS-freien For-5 mulierungen eingesetzt.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze 10 und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C8- bis C22-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid,
15 Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder
20 Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statisischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

30
Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur XIII bzw. XIV

35 
$$Y - C - N - Z$$
  $Y - N - C - Z$   $X = 0$   $X = 0$   $X = 0$ 

wobei Y ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, X ein H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und Z ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und minde40 stens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht Y für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, X für CH<sub>3</sub>- und Z für einen C<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-Alkohole,

PCT/EP96/04560 WO 97/16408

49

besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der 5 WO-A-95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel

$$L^1$$
—CO —NH — (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>— O — (C<sub>m</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>—L<sup>2</sup>

10

in der

einen C5- bis C21-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,  $\mathbf{L}_{\mathbf{A}}$ 

L<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,

die Zahl 2, 3 oder 4 bezeichnet, 15 m

die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von 20 n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel  $H_2N$ -( $CH_2$ - $CH_2$ -O)<sub>4</sub>- $C_2H_5$  mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Fettsäuremethylestern.

25 Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem einen oder mehrere anorganische Builder. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na

35 teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US-A-4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO-A-94/24251.

40

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder

45 Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Liund Mg-Silikate eingesetzt.

Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere 5 Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder 10 können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden 15 anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% zugesetzt. Sie werden in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

In pulver- oder granulatförmigen sowie in flüssigen Waschmittel20 formulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0,1 bis
20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen
mit anorganischen Buildern enthalten. Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel können außerdem als sonstige übliche
Bestandteile ein Bleichsystem bestehend aus mindestens einem
25 Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator enthalten.

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonat in Form ihrer Alkali- insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen 30 von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkali- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren bzw. -Salze 35 sind z.B. Mg-Monoterephthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist Kaliumperoxomonosulfat (Oxon).

Geeignete Bleichaktivatoren sind z.B.

40

- Acylamine wie Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetyl-glycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin,
- 45 acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam,
   Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam,

51

- substituierte Phenolester von Carbonsäuren wie z.B. Na-Acetoxybenzolsulfonat, Na-Octanoyloxybenzolsulfonat und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonat,
- 5 acylierte Zucker wie z.B. Pentaacetylglucose,
  - Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylanthranil oder 2-Phenylanthranil,
- 10 Enolester wie z.B. Isopropenylacetat,
  - Oximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim,
- Carbonsäureanhydride, wie z.B. Phthalsäureanhydrid oder
   Essigsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt. Die Bleichaktivatoren werden Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis

20 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6,0 Gew.-% zugesetzt.

Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonimine wie sie in US-A-5 360 568, US-A-5 360 569 und

- 25 EP-A-0 453 003 beschrieben sind und Mn-Komplexe, vgl. z.B. WO-A-94/21777. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie darin in Mengen bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Falle der sehr aktiven Mangankomplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.% enthalten.
- Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich um üblicherweise in Waschmitteln eingesetzte Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kom-
- 35 bination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase<sup>®</sup> und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist
- 40 z.B. Lipolase® (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulose ist z.B. Celluzym® (Hersteller Novo Nordisk).

Die Waschmittel enthalten als sonstige übliche Bestandteile vorzugsweise Soil release Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren.

45 Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder um

52

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, 5 EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020.

Weitere geeignete Soil release Polymere sind amphiphile Pfropfoder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden (vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299,
10 US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126) oder modifizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

Vergrauungsinhibitoren und Soil release Polymere sind in den 15 Waschmittelformulierungen zu 0 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil release Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichts-20 verhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 25 und die aus der DE-A-4 403 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. 30 Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500

Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

35

45

bis 25000.

- 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside,
- 40 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 42,5 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
  - 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,

53

- 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Bleichaktivators,
- 0 bis 1, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-% eines Bleichkatalysators,
  - 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors auf Basis von wasserlöslichen Homopolymerisaten von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol,
- wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon, vernetzten Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise bis zu 250 µm, wobei diese Copolymerisate 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew. %
- N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer enthalten; weitere Farbübertragungsinhibitoren sind wasserlösliche und auch vernetzte Polymerisate von 4-Vinylpyridin-N-oxid, die durch Polymerisieren von 4-Vinylpyridin und anschließende Oxidation der Polymeren erhältlich sind;

20

- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines organischen Cobuilders,
  - 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,

25

- 0,2 bis 1,0 Gew. -% Lipase,
- 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers.
- 30 In farbschonenden Spezialwaschmitteln (beispielsweise in sogenannten Colorwaschmitteln) wird oft auf ein Bleichsystem vollständig oder teilweise verzichtet. Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Colorwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

35

- 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside,
- 40 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
  - 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,

WO 97/16408

54

- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors (vgl. oben),
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines organischen Cobuilders,
  - 0.2 bis 1,0 Gew. -% Protease,
  - 0,2 bis 1,0 Gew. -% Cellulase,

10

- 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers, z.B. einem Pfropfpolymerisats von Vinylacetat auf Polyethylenglykol.
- Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können als sonstige 15 übliche Bestandteile bis zu 60 Gew.-% an anorganischen Stellmitteln enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln.

20

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten, z.B. 550 bis 950 g/l, und zeigen einen Granulataufbau.

25

Typische flüssige Waschmittel enthalten beispielsweise:

- 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen anionischen und/oder nichtionischen Tenside,
  - 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors (vgl. oben),
- 35 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Cobuilders,
  - 0 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 40 0 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
  - 0 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
- 45 0 bis 60 Gew. -% Wasser,

55

0 bis 10 Gew.-% Alkohole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol oder Glycerin.

Die Waschmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze 5 enthalten. Als weitere Zusätze können gegebenenfalls z.B. Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer und Korrosionsinhibitoren enthalten sein.

Unter Reinigungsmitteln sollen insbesondere solche für harte

10 Oberflächen, beispielsweise Reiniger für die Metall-, Kunststoff-, Glas- und Keramikreinigung, Fußbodenreiniger, Sanitärreiniger, Allzweckreiniger im Haushalt und in gewerblichen Anwendungen, technische Reiniger (für den Einsatz in Autowaschanlagen
oder Hochdruckreinigern), Kaltreiniger, Geschirreiniger, Hand15 geschirrspülmittel, Klarspüler, Desinfektionsreiniger, Reiniger
für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, insbesondere als
Flaschenreiniger, als CIP-Reiniger (Cleaning-in-Place) in Molkereien, Brauereien und sonstigen Betrieben von Nahrungsmittelherstellern verstanden werden.

Neben den genannten Anwendungen im Textilwaschmittelbereich und als Reiniger für harte Oberflächen kommen auch noch Anwendungen in der Kosmetik, in der Fotoindustrie, bei Pflanzenschutzformulierungen und bei Kettengleitmittel in Betracht.

Weitere mögliche Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV sind die folgenden:

# Tenside für Haushaltsprodukte:

25

45

Neben den genannten Waschmitteln sind sie auch in Waschhilfsmitteln, wie z.B. Waschkraftverstärker für starke, örtlich begrenzte Fettverschmutzungen sowie Einweichmittel für generell stark verschmutzte Wäsche, verwendbar.
 Waschkraftverstärker sind tensidreich eingestellte Produkte, deren Schwerpunkteinsatz pflegeleichte Textilien sind, bei denen bestimmte Waschtemperaturen nicht überschritten werden sollen. Einweichmittel sind meist stark alkalisch eingestellte Waschhilfsmittel auf Basis von Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, die hartnäckigen und fest anhaftenden Schmutz auflockern.

Nachbehandlungsmittel (nach dem eigentlichen Waschprozeß) wie z.B. Avivagemittel, Tumblerhilfsmittel, Formspüler, Sprühstärken, Bügelhilfen und andere Steifen.

- Teppichreinigungsmittel, dazu gehören Detachurmittel, die u.a. als Aerosole zur Entfernung wasserlöslicher Flecken auf Basis Tensid und Alkohol angeboten werden und Schaumreiniger (Spray- und Flüssigprodukte mit wäßrigen Lösungen von Tensiden, denen wasserlösliche organische Lösemittel zugesetzt seien können) sowie Pulverreiniger und Sprühextraktionsreiniger. Die für eine Zwischenreinigung geeigneten pulverförmigen Reiniger bestehen aus einer Kombination von reinigungsaktiven Wirkstofflösungen und Trägermaterialien mit einer großen Oberfläche. Die Wirkstoffe enthalten Gemische aus Tensiden, Lösemitteln und Wasser. Sprühextraktionsreiniger sind wäßrige konzentrierte Lösungen oder Pulver, die Tenside, Wasserenthärter und gegebenenfalls Entschäumer enthalten.

15

10

5

Neben den Geschirrspülmitteln (manuell und maschinell) kommen auch Reinigungsmittel wie Allzweckreiniger, Scheuermittel, Spezialreiniger (z.B. für Kalk- und Urinstein) in Betracht.

20

25

30

### Tenside für Industriereiniger:

Hier sind lösungsmittelhaltige Reinigungsmittel und wäßrige Reinigungsmittel (alkalische, neutrale, saure), Tenside für die Auto-, LKW-, Eisenbahnwaggonwäsche (automatische Waschstraßen, -anlagen und Motorwäsche sowie auch für die manuelle Autoreinigung), passivierende Reinigungsmittel (Reinigungsmittel passivieren die Eisenoberflächen, wenn sie auf diesen auftrocknen) und kombinierte Reinigungs- und Desinfektionsmittel (lebensmittelverarbeitende Industrie) zu nennen.

Weitere Tenside in der Lebensmittelindustrie:

Begünstigung und/oder Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen (Mayonnaise, Soßen etc.) und Wasser-in-Öl-Emulsionen (Margarine und dgl.), auch bei der Herstellung und Verarbeitung von (Soft)eis, Keksen, Kaugummi, Lakritze, Karamellen, Schokolade, Backwaren, Trockenprodukten (wie Getränkepulver, Milchpulver, Puddingpulver, etc.), Wurst und Käse.

40

45

35

## Tenside in der Landwirtschaft:

Neben den Pflanzenschutzmittelformulierungen sind sie auch für Dünger, Kunstdünger und Salze (Pulver, Granulate, Prills) geeignet, welche zur Bildung von Agglomeraten ("Backen") neigen. Antibackeigenschaften zeigen Tenside, wenn sie einen hy-

57

drophoben Film auf der Oberfläche der Kristalle bilden und das Wasser verdrängen.

Tenside in der pharmazeutischen Industrie (auch in Desinfek-5 tionsmitteln):

So kann z.B. der Wirkstoff in einer Zubereitung durch Tenside gezielt aktiviert werden, so daß Resorption und Verträglichkeit steuerbar sind.

10

- Tenside bei der Herstellung synthetischer Fasern und in der Textilindustrie:
- Vorbehandlungsmittel von Fasern, Herstellung von Reyon-Fasern, Spinnpräparationen und Textilschmälzen, Färbereihilfs-15 mittel, Avivagen, Hydrophobiermittel, Hilfsmittel für den Druck, Antistatika und Beflockungs- und Beschichtungsmittel sind hier zu nennen.
- Tenside in der Kunststoffindustrie: 20 -

Hier kommen die Herstellung von Kunststoffdispersionen, Perlpolymerisaten, Schaumstoffen, Mikrokapseln und die Verwendung in grenzflächenaktiven Formtrennmitteln zum Anfärben von

- Kunststoffen und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststof-25 fen in Betracht.
  - Tenside für die Biotechnologie und für Lacke, Pigmente und Druckfarben

30

- Tenside für kosmetische Pflegeartikel und kosmetische Reinigungsmittel
- Tenside in der Zellstoff- und Papierindustrie:

35

Sie eignen sich zur Harzentfernung bei der Zellstoffgewinnung und Papierherstellung, Pigmentdispergierung und Schaumbekämpfung bei der Herstellung von Papier und Papierstrich, Papier-Leimungsmittel und ihrer Dispergierung oder Emulsion bei der Papierveredlung, zur Reinigung der Maschinen, zum Sieben und Filzen, zur Regenerierung/Deinking von Altpapier,

- 40 zur Faserrückgewinnung und Naßverfestigung.
  - Tenside in Klebstoffen

58

- Tenside in der Lederindustrie:

Hier dienen sie zur Vorbehandlung des Leders, Gerbung des Leders, Nachbehandlung des nassen (z.B. Fettung) und trockenen Leders (z.B. Zurichtung) und Pflege des Leders. Die genannten Tenside XV eignen sich weiterhin als Durchfärbehilfsmittel bei der Lederfärbung.

Tenside in der Fotoindustrie:

10

Hier sind Begießhilfsmittel, Antistatika, Gleitmittel, Emulgier- und Dispergiermittel zur Herstellung von Wirkstoffemulsionen, -dispersionen und Latices und Zusätze zu Verarbeitungsbädern zu nennen.

15

20

Tenside in der metallverarbeitenden Industrie:

Sie eignen sich in und zur Herstellung von Kühlschmierstoffen, Härteölen, Hydraulikölemulsionen, Polierpasten, Formtrennmitteln, Ziehölen, Beizmitteln, Metallreinigern und Metalltrocknern.

- Tenside in der Galvanotechnik
- 25 Tenside bei der Korrosionsinhibierung
- Tenside bei der Herstellung von Polituren und Schutzschichten sowie bei ihrer Entfernung, insbesondere bei Pflegemitteln für Fußböden, Schuhcreme, Möbeln, Autolacken und anderen Gebrauchsgegenständen in Haushalt und Industrie.
  - Tenside als Additive in der Mineralölindustrie:
- Additive für Kraftstoffe (Otto- und Dieselmotor), Flugzeugturbinen, Heizöle und Schmierstoffe sind hier von Interesse.
  - Tenside für den Straßenbau, für Baustoffe und die Bodensanierung
- 40 Tenside im Bergbau und in der Flotation

59

Tenside zur F\u00f6rderung und Verarbeitung von Erd\u00f61:

5

Hier dienen sie zur Gewinnung von Erdöl, zur Emulsionsspaltung, als Netzmittel, in Bohrspülungen, als Korrosionsschutzmittel, zur Beseitigung von Ölteppichen, zur Verbesserung der Injektivität beim Wasserfluten, als Paraffininhibitoren.

Tenside als Biozide, bei der Brandbekämpfung (Schaumfeuerlöscher, schnelle Benetzung von Gebäudeteilen); Behandlung von Glasgeräten und Glasfasern, um deren Stärke und die gewünschten Eigenschaften zu erhalten; zur Staubbekämpfung (z.B. bei Mahlprozessen werden dem verwendeten Sprühwasser Tenside zugesetzt); Tenside, um feingemahlene Kohle oder nicht fließende Schweröle mit Hilfe wäßriger Dispersionen (Slurries) durch Rohrleitungen zu pumpen (Verfeuerung).

Reiniger, die die erfindungsgemäßen Tenside XV enthalten, eignen sich besonders zum Reinigen harter Oberflächen wie Glas, Keramik, Kunststoff und Metall, z.B. von Fußböden, Kacheln und Fliesen.

- 20 Die Reiniger können alkalisch, sauer oder neutral eingestellt sein. Sie enthalten üblicherweise Tenside in Mengen von etwa 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt. Hierbei kann es sich um anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside sowie um Mischungen von Tensiden han-
- 25 deln, die miteinander verträglich sind, z.B. Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen oder aus kationischen und nichtionischen Tensiden. Alkalische Reiniger können enthalten Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumsesquicarbonat, Kaliumsesquicarbonat, Natriumhydroxid,
- 30 Kaliumhydroxid, Aminbasen wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ammoniak oder Silikat in Mengen bis zu 60 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%. Die Reiniger können außerdem Zitrate, Glukonate oder Tartrate in Mengen bis zu 80 Gew.-% enthalten. Sie können in fester oder in flüssiger Form 35 vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV zeichnen sich vorteilhaft vor allem dadurch aus, daß sie

- 40 ein hervorragendes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln aufweisen, insbesondere sind hier das universelle Fettlösevermögen, das gute Primärwaschvermögen und das gute Netzvermögen zu nennen;
- 45 schaumarm und gut biologisch abbaubar sind;

60

- niedrige Oberflächenspannung und sehr niedrige Grenzflächenspannung aufweisen;
- in Kombination mit nichtionischen Tensiden und teilweise mit
   anionischen Tensiden synergistische Effekte zeigen;
  - gute Löslichkeit auch in hartem Wasser und Wasserhärteunempfindlichkeit aufweisen;
- 10 in vielen Fällen lösungs- oder dispergiermittelfrei hergestellt werden können;
  - in einfachen Apparaturen kostengünstig in hohen Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten hergestellt werden können;
- durch Umsetzungen, deren Reaktionsablauf schnell und einfach, beispielsweise durch Infrarot-Spektroskopie (IR), Gaschromatographie (GC) oder durch gängige Titrationsmethoden, verfolgt werden kann, hergestellt werden können.

20 Es hat sich in vielen Fällen herausgestellt, daß Mischungen aus

(i) Fettsäureamidderivaten der allgemeinen Formel (XVIII)

$$A^4$$
—  $CO$ —  $N$   $<_{R^{17}}^{R^{16}}$  (XVIII)

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

 $A^4$  ein aliphatischer  $C_8$ - $C_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XVI

enthält,

30

45

R<sup>14</sup> und R<sup>16</sup> undabhängig voneinander ein hydroxy- und/oder aminosubstituierter hydrophiler Rest mit 2 bis 40 C-Atomen oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxylund/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien

Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-gruppen unterbrochen sein kann, und

5

 $R^{15}$  und  $R^{17}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder ein Rest  $R^{16}$  bzw.  $R^{16}$ , und

(ii)

Fettsäureamidderivaten der allgemeinen Formel XIX

10

$$E - CO - N < \frac{R^{16}}{K^{17}}$$
 (XIX)

15 E

einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XX

20

enthält, wobei

25 R<sup>18</sup>

für C1-C4-Alkyl steht, und

R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> die oben genannte Bedeutung haben,

wobei die Komponenten (i) und (ii) im Gew.-Verhältnis von 99:1 30 bis 1:99 insbesondere 90:10 bis 30:70, vor allem 80:20 bis 45:55, stehen,

zu Verbesserungen der physikochemischen und anwendungstechnischen Daten bei der Anwendung als Tenside in Wasch- und Reinigungsmit-35 teln führen. Daher sind diese Mischungen auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Insbesondere sind hier Mischungen von Interesse, bei denen als Komponente (i) die obengenannten Fettsäureamidderivate XV auftre- 40 ten (d.h.  $R^{16}/R^{17}=R^{12}/R^{13}$ ).

Als Rest R<sup>18</sup> kommen insbesondere Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert.-Butyl und vor allem Methyl in Betracht.

45 Erfindungsgemäße Mischungen aus den Komponenten (i) und (ii) können beispielsweise sein:

WO 97/16408

5

- Mischungen aus Pettsäureamidderivaten XVIII, bei denen sich die Gruppierungen -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> und -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> jeweils von Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen ableiten (vorzugsweise sind -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> und -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> identisch), und Fettsäureamidderivaten XIX, die ebenfalls auf Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen in der Amidgruppierung (vorzugsweise den identischen Aminen zu den Aminen in XVIII) basieren;
- Mischungen aus Fettsäureamidderivaten XVIII, bei denen sich die Gruppierungen -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> und -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> jeweils von Aminosäuren ableiten (vorzugsweise sind -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> und -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> identisch), und Fettsäureamidderivaten XIX, die ebenfalls auf Aminosäuren im der Amidgruppierung (vorzugsweise den identischen Aminosäuren zu den Aminosäuren in XVIII) basieren;
- Mischungen aus Fettsäureamidderivaten XVIII, bei denen sich die Gruppierungen -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> von Aminosäuren und die Gruppierung -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> von Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen ableitet, und Fettsäureamidderivaten XIX, die ebenfalls auf Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen in der Amidgruppierung (vorzugsweise den identischen Aminen zu den Aminen in der Amidgruppierung -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> von XVIII) basieren;
- Mischungen aus Fettsäureamidderivaten XVIII, bei denen sich die Gruppierungen -N(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> von Hydroxyalkylaminen oder Aminoalkylaminen und die Gruppierung -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> von Aminosäuren ableitet, und Fettsäureamidderivaten XIX, die ebenfalls auf Aminosäuren in der Amidgruppierung (vorzugsweise den identischen Aminosäuren zu den Aminosäuren in der Amidgruppierung -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> von XVIII) basieren.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können dadurch hergestellt werden, daß man entsprechende epoxidierte Fettsäureamide, insbesondere die oben genannten epoxidierten Fettsäureamide XVII, oder entsprechende epoxidierte Fettsäureester, Fettsäuren oder deren Salze mit entsprechenden Aminen in Gegenwart von Alkanolen der Formel R<sup>18</sup>-OH oder deren Salzen umsetzt. Ein Teil der Epoxidgruppierungen reagiert dann mit dem Amin, der andere Teil mit dem Alkanol. Hinsichtlich der Fettsäureamidderivate XIX erhält man - genauso wie bei den Fettsäureamidderivaten XVIII - in aller Regel Isomerengemische, da sich die Oxiranringe an beiden C-O-Bindungen öffnen können.

Da die Umsetzung der besagten epoxidierten Fettsäurederivate mit 45 den Aminen in einigen Fällen unter Alkalimetallalkoholat-Katalyse abläuft - beispielsweise setzt man hierbei vorzugsweise 1 bis 60 mol-%, insbesondere 5 bis 30 mol-%, bezogen auf umzuset-

63

zendes Amin, eines Alkalimetallalkoholats wie Natriummethanolat oder Natriumethanolat zu - stammt der eingebaute Rest -OR<sup>18</sup> aus diesem Alkoholat. Verwendet man als Ausgangsmaterial einen Fettsäureniedrigalkylester, z.B einen Fettsäuremethylester, stammt

5 der eingebaute Rest -OR<sup>18</sup> aus diesem auf dem Wege des Austauschs des Alkoholrestes gegen den Aminrest freigesetzten Alkohol.

Neben günstigeren physikochemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Mischungen auch noch den 10 Vorteil auf, daß zu ihrer Herstellung kein überschüssiges Amin mehr abgetrennt zu werden bracht, falls solches freie Amin im Produkt nicht gewünscht wird, denn ohne die Umsetzung mit Alkanolen Riß-OH werden normalerweise Überschußmengen an Amin be nötigt, um den Oxiranring vollständig zu öffnen, da Amine unter 15 den Reaktionsbedingungen gegenüber Oxiranen etwas reaktionsträger sind als Alkohole oder Alkoholationen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Mischungen gut biologisch abbaubar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Wasch- und 20 Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (i) und (ii) als Tenside in hierfür üblichen Mengen sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe enthalten. Die genannte Tensid-Mischung aus (i) und (ii) eignet sich weiterhin als Durchfärbehilfsmittel bei der Lederfärbung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern 30 nichts anderes daraus hervorgeht.

Beispiel 15

Umsetzungsprodukt von Diethanolamin und Sarkosin mit epoxidiertem 35 Rübölmethylester

152,8 g (0,5 mol) epoxidierter Rübölmethylester und 14,4 g NaOCH<sub>3</sub> (30%ig in Methanol, 0,08 mol) wurden bei 100°C mit 52,5 g (0,5 mol) Diethanolamin versetzt. Man rührte nach beendeter Zu-40 gabe noch 15 min. nach, prüfte mittels IR und GC auf vollständige Amidierung, versetzte anschließend mit 56,0 g (0,5 mol) Sarkosin-Natriumsalz und erhitzte noch 6 h auf 160°C. Man prüfte den Umsatz mittels GC, Amin-Epoxid-Doppeltitration und Preußmanntest und ließ das Produktgemisch nach vollständiger Reaktion ab. Das Produkt war ein gelbbrauner Feststoff und klar wasserlöslich.

Beispiel 16

Umsetzungsprodukt von Diethanolamin und Glycin mit epoxidiertem Rübölmethylester

5

152,8 g (0,5 mol) epoxidierter Rübölmethylester und 14,4 g NaOCH<sub>3</sub> (30%ig in Methanol, 0,08 mol) wurden bei 100°C mit 52,5 g (0,5 mol) Diethanolamin versetzt. Man rührte nach beendeter Zugabe noch 15 min. nach, prüfte mittels IR und GC auf vollständige 10 Amidierung, versetzte anschließend mit 49,1 g (0,5 mol) Glycin-Natriumsalz und erhitzte noch 6 h auf 150°C. Man prüfte den Umsatz mittels GC, Amin-Epoxid-Doppeltitration und Preußmanntest und ließ das Produktgemisch nach vollständiger Reaktion ab. Das Produkt war ein hellgelber Feststoff und klar wasserlöslich.

15

Beispiel 17

Umsetzungsprodukt von Aminopropyldiethanolamin und Glycin mit epoxidiertem Rübölmethylester

20

152,8 g (0,5 mol) epoxidierter Rübölmethylester und 14,4 g NaOCH<sub>3</sub> (30 %ig in Methanol, 0,08 mol) wurden bei 100°C mit 81,2 g (0,5 mol) Aminopropyldiethanolamin versetzt. Man rührte nach beendeter Zugabe noch 20 min. nach, prüfte mittels IR und GC auf vollständige Amidierung, versetzte anschließend mit 49,1 g (0,5 mol) Glycin-Natriumsalz und erhitzte noch 6 h auf 150°C. Man prüfte den Umsatz mittels GC, Amin-Epoxid-Doppeltitration und Preußmanntest und ließ das Produktgemisch nach vollständiger Reaktion ab. Das Produkt war ein hellgelber Feststoff und klar was-30 serlöslich.

Beispiel 18

Umsetzungsprodukt von Aminopropyldiethanolamin und Sarkosin mit 35 epoxidiertem Rübölmethylester

In einem Laborreaktor wurden unter Schutzgas 41,8 g (0,26 mol)
Aminopropyldiethanolamin und 7,4 g (0,04 mol, 33 %ig in Methanol)
NaOCH3 vorgelegt. Tropfenweise versetzte man dann mit 89,0 g
40 (0,3 mol) epoxidiertem Rübölmethylester. Währenddessen erwärmte
man auf 120°C. Nach 20 min. hatte sich bereits die Zwischenstufe III gebildet, die durch GC-Analyse leicht detektierbar war.
Das aus dem Methylester freigesetzte Methanol verblieb (ebenso
wie das Methanol aus der 30 %igen NaOCH3-Lösung) im Reaktionsgefäß
45 (Rückfluß). Zu dieser Mischung gab man unter Rühren 78,4 g
(0,3 mol) Sarkosin-Natriumsalz-Lösung (wäßrig, 42,9 %ig) hinzu.

Zur Verdünnung wurden noch 15 g Wasser zugesetzt. Nach beendeter

65

Zugabe wurde die Temperatur auf 140°C erhöht. Anschließend rührte man noch etwa 10 h nach, bis kein Epoxid (Zwischenstufe XVII) mehr durch GC nachweiswar war. Das Reaktionsprodukte wurde ausgefüllt. Man erhielt das Tensid als dunkelgelbes Öl.

5

Anwendungstechnische Eigenschaften

Als anwendungstechnische Eigenschaften der Fettsäureamidderivate XV wurden die Grenzflächenspannung, der Randwinkel, die 10 Oberflächenspannung, die Löslichkeit und das Fettablösevermögen untersucht. Die Meßergebnisse der Substanzen der Beispiele 15 und 16 sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt.

Die Grenzflächenspannung wurde bestimmt als Funktion der Kontakt-15 zeit zwischen wäßriger Tensidlösung und einer Ölphase.

Der Randwinkel wurde gemessen als Benetzungsfähigkeit einer harten Oberfläche durch die Tensidlösung. Dabei entspricht eine vollständige Benetzung (Spreitung) dem Randwinkel Null.

20

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53914 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wird, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsoberfläche herauszuziehen.

25

Zur Bestimmung des Fettablösevermögens werden mit Motoröl bzw.
Neutralöl benetzte Festkörperplättchen horizontal in die zu untersuchende Tensidlösung (c = 1 g/l) getaucht. Gemessen wird die
Zeit bis zum Ablösen des ersten Öltropfens vom jeweiligen Plätt30 chen. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist das Fettablösevermögen.

35

40

Tabelle 8

_	Probe	Beispiel 15	Beispiel 16	zum Ver- gleich: LAS
5	рН	10,0	10,3	
	Konsistenz	gelbbraun, fest	gelb, fest	
10	Grenzflächenspannung [mN/m] (1 g/l; 25°C)	1 min 30 min	1 min 30 min	1 min 30 min
10	Olivenöl Neutralöl	1,0 0,28 0,54 0,63	0,87 0,20 0,60 0,63	0,56 0,53 1,3 1,2
15	Randwinkel [Grad] (0,2 g/1; 40°C) H <sub>2</sub> O Polyethylen 110 V2A-Stabil 76	0	0	78 60
	Keramik 83 Glas 77	29 37	0 33	55 · 32
	Oberflächenspannung [mN/m] 25°C	0,2 g/l 1 g/l 38,7 38,0	0,2 g/l l g/l 38,2 38,0	0,2 g/l 1 g/l 36,1
20	40°C	35,8 34,7	35,3 36,0	46,0 34,7
	Löslichkeit [1 g/l] (Trûbungseinheiten) VE-Wasser 25°C	0,3 (klar)	0,1 (klar)	1 (klar)
25	40°C 20°dH-Wasser 25°C	0,2 (klar) 780 (trüb)	0,1 (klar) 370 (trůb)	1 (klar) flockt aus
<b>4</b> 5	Fettablösevermögen [sek] (1 g/l; 40°C) (Olivenöl/Neutralöl)			
	V2A-Stahl Keramik	>600/>600 >600/>600	>600/>600 >600/>600	>600/>600 >600/>600
30	Glas	127/ 9	18/ 30	360/ 65

LAS: Na-Dodecylbenzolsulfonat

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV zeigen ein typisches Eigenschaftsprofil von anionischen Tensiden. Sie heben sich 35 gegenüber üblichen anionischen Tensiden wie LAS durch niedrigere Oberflächenspannung und niedrigere Grenzflächenspannung, insbesondere bei längerer Ölkontaktzeit, ab. Sie zeigen insbesondere ein sehr gutes Fettablösevermögen von Olivenöl und Neutralöl von Glas, sie sind in der Regel klarwasserlöslich oder nur wenig 40 trübe in hartem Wasser.

Ähnlich gute anwendungstechnische Eigenschaften wie die Umsetzungsprodukte von Diethanolamin mit Sarkosin oder Glycin und epoxidiertem Rübölmethylester (Beispiel 15 bzw. 16) zeigen die 45 Umsetzungsprodukte von Aminopropyldiethanolamin mit Sarkosin oder Glycin und epoxidiertem Rübölmethylester (Beispiel 17 bzw. 18).

Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel 20

Die Substanzen aus Beispiel 15 wurde weiterhin unter Standardbedingungen (60°C, 5 g/l) in einer Modellwaschmittelformulierung zusammen mit einem mit 7 mol Ethylenoxid umgesetztem C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol als nichtionischem Tensid geprüft (19 % Tensidzusatz, davon 47 % die Substanz aus Beispiel 15 und 53 % das genannte nichtionische Tensid) (Beispiel 19). Als Vergleich diente eine analoge Modellwaschmittelformulierung mit 19 % Tensidzusatz, davon 47 % eines C<sub>12/18</sub>-Alkylsulfats als anionisches Tensid und 53 % des genannten nichtionischen Tensids (Beispiel 20).

Die Waschversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

15

	Waschgerät	Launder-O-meter der Fa. Atlas				
	Waschzyklen	1				
	Spülzyklen	1				
20	Waschtemperatur	60°C				
	Waschdauer	30 Min.				
	Wasserhärte	3 mmol/1				
	Ca:Mg	4:1				
25	Flottenmenge	250 ml				
	Waschmittelkonzentration	5 g/l				
30	Schmutzgewebe	WFK 10 D, WFK 20 D Testgewebe der WfK-Testgewebe GmbH EMPA 101, EMPA 104 Testgewebe der Eidgenössischen Ma- terialprüfanstalt St. Gallen				
	Waschmittelformulierung A:					
	Zeolith A	30 %				
	Natriumcarbonat	12 %				
35	Natriumsilikat	3 %				
	Tylose CR 1500 p	1,2 %				
	Natriumperboratmonohydrat	14,4 %				
	Tetraacetylethylendiamin	4 %				
40	Acrylsäure/Maleinsäure- Copolymer (MW 70000)	5 %				
	Seife	0,5 %				
	Natriumsulfat	4 %				
	Wasser	6,9 %				

19 %

45 Tensidmischung (s. oben)

68

Nach dem Spülen wurde geschleudert und die Gewebe zum Trocknen einzeln aufgehängt. Vermessen wurde das Gewebe mit einem Elrepho 2000 der Fa. Data Color, Heidenheim, und zwar 6 Meßpunkte pro Gewebestück. Der Remissionswert wurde bei 480 nm ermittelt.

5

Die Summe der Remissionswerte R ergab für Beispiel 19 den Wert 205,9 (

82,1 absolute Wirksamkeit) und für das Vergleichsbeispiel 20 den Wert 190,7 (

75,9 absolute Wirksamkeit) (Blindwert ohne Tensidsystem: R=140,6

41,6 absolute Wirksamkeit). Hieraus wird deutlich, daß die Kombination der erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XV mit nichionischen Tensiden synergistischen Effekte beim Primarwaschvermögen ergibt.

#### Beispiele 21 bis 23

15

Umsetzungsprodukte von Diethanolamin mit epoxidiertem Rübölmethylester unter Mitverwendung von Natriummethylat/Methanol (Beispiel 21)

20 Eine Mischung aus 1575 g (15 mol) Diethanolamin und 369 g Natriummethylat-Lösung (2,0 mol, 30%ig in Methanol) wurde unter Schutzgasatmosphäre und unter Rückfluß auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur langsam mit 2291 g (7,5 mol) epoxidiertem Rübölmethylester versetzt. Anschließend wurde auf 130°C erwärmt und 100°C erwärmt und 10°C er

### Beispiel 22

Beispiel 21 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle 35 von 15 mol Diethanolamin nur 7,5 mol Diethanolamin eingesetzt wurde. Das Resultierende Produktgemisch enthielt die entsprechenden Komponenten (i) und (ii) im Gew.-Verhältnis von 45:55.

## Beispiel 23

40

Analog zu Beispiel 21 wurde ausgehend von 15 mol Diethanolamin, 2,0 mol NaOCH<sub>3</sub>, 15 mol Methanol und 7,5 mol epoxidiertem Rübölmethylester ein Produktgemisch erzeugt, das die entsprechenden Komponenten (i) und (ii) im Gew.-Verhältnis von 61:39 enthielt.

69

Anwendungstechnische Eigenschaften

Als anwendungstechnische Eigenschaften der Mischungen aus den Komponenten (i) und (ii) wurden die Grenzflächenspannung, der 5 Randwinkel, die Oberflächenspannung, der Trübungspunkt, das Netzvermögen auf Baumwolle, die Löslichkeit und das Fettablösevermögen untersucht. Die Meßergebnisse der Produktgemische der Beispiele 21 bis 23 sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

10 Die Grenzflächenspannung wurde bestimmt als Funktion der Kontaktzeit zwischen wäßriger Tensidlösung und einer Ölphase.

Der Randwinkel wurde gemessen als Benetzungsfähigkeit einer harten Oberfläche durch die Tensidlösung. Dabei entspricht eine 15 vollständige Benetzung (Spreitung) dem Randwinkel Null.

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53914 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wird, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsober20 fläche herauszuziehen.

Der Trübungspunkt wurde nach DIN 53917 bestimmt. Dabei wird die Temperatur ermittelt, oberhalb derer sich die Lösung trübt und somit als Mischung zweier flüssiger Phasen vorliegt. Je niedriger 25 die Trübungstemperatur, desto geringer ist im allgemeinen das Schaumvermögen.

Zur Bestimmung des Fettlösevermögens werden mit Neutralöl bzw Olivenöl benetzte Festkörperplättchen horizontal in die zu unter-30 suchende Tensidlösung (c = 1 g/l) getaucht. Gemessen wird die Zeit bis zum Ablösen des ersten Öltropfens vom jeweiligen Plättchen. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist das Fettablösevermögen.

35

40

Tabelle 9

	Probe	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23
5	Konsistenz, je 100 %	braun, hoch- viskose	braun, hoch- viskos	gelbbraun, viskos
	рН (1 g/l)	10,2	10,3	. 10,4
10	Grenzflächen- spannung [mN/m] (1 g/l; 25°C) Dekan Olivenöl Neutralöl Hexadekan	1 min 30 min  1,1 0,26  1,3 0,34  0,15 0.10  0.35 0.13	1 min 30 min  0,10 0,11 2,7 0,49 0,18 0,18 0,10 0.06	1 min 30 min 0,11 0,26 0,05 0,21
15	Randwinkel [Grad] (0,2 g/l; 40°C) H <sub>2</sub> O Polyethylen 110	0	0	
	V2A-Stahl 76 Keramik 83 Glas 77	0 0 38	0 0 0	
20	Oberflächenspan- nung [mN/m] 25°C 40°C	0,2 g/l 1 g/l 32,9 32,2 32,1 31,3	0,2 g/l l g/l 30,5 30,7 29,3 29,0	0,2 g/l 1 g/l 33,0 3,2 31,9 32,0
25	Trübungspunkt in Wasser [°C] 10 g/1	>100	bei 20°C trùb	
	Löslichkeit [1 g/l] (Trübungseinhei- ten)			
30	VE-Wasser 25°C 40°C 20°dH Wasser 25°C	1 (klar) 1 (klar) 1200(stark trūb)	24 (spur trůb) 24 (spur trůb) 350 (stark trůb)	4 (klar) 62 (Spur trüb) 825 (stark trüb)
35	Fettablösevermögen [sek] (1 g/l; 40°C) (Olivenöl/Neutra- löl)			
	Teflon Polyethylen V2A-Stahl	400/ 22 >600/>600 >600/>600	>600/ 4 >600/>600 >600/>480	
	Keramik Glas	125/ 440 210/ 9	>600/>410 >600/>125	
40				

Die Grenzflächenspannungswerte der erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten (i) und (ii) gegen die verschiedenen Öle sind deutlich geringer als von üblichen nichtionischen Tensiden wie entsprechenden Zuckertensiden oder entsprechenden Fettalkoholethoxylaten. Das Netzvermögen auf Baumwolle der erfindungsgemäßen Mischungen ist mindestens genauso gut wie bei den meisten üblichen nichtionischen Tensiden. Ihr Fettablösevermögen von diver-

sen Oberflächen ist, insbesondere bei Olivenöl, deutlich besser als bei vielen üblichen nichtionischen Tensiden, beispielsweise Fettalkoholethoxylaten.

### 5 Biologische Abbaubarkeit

Die erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (i) und (ii) zeigen in modifizierten Sturm-Test Abbauwerte von größenordungsmäßig 40 bis 60 % DOC-Abbaugrad nach 28 Tagen und im Zahn-Wel-

10 lens-Test Abbauwerte von größenordungsmäßig 50 bis 70 % nach 28 Tagen bzw. 80 bis 90 % nach 56 Tagen (jeweils DOC-Eliminationsgrad). Mit steigendem Anteil an der Komponente (ii) in den erfindungsgemäßen Mischungen nimmt auch die biologische Abbaubarkeit merklich zu.

Es hat sich aber auch herausgestellt, daß nicht nur die oben bezeichneten Mischungen aus Fettsäureamidderivaten XVIII und Fettsäureamidderivaten XIX von Interesse sind, sondern häufig auch die reinen in der Fettsäurekette vicinal alkoxy-hydroxy-substituierten oder vicinal dihydroxysubstituierten Fettsäureamide als oberflächenaktive Substanzen verbesserte physikochemische und anwendungstechnische Daten aufweisen.

K.L. Johnson beschreibt in J. Am. Oil Chem. Soc., 1966, 43,
10 S. 497-500 als nichtionische Detergentien auf Basis epoxidierter Öle die durch Umsetzung von Methylpolyglykolen mit Epoxystearinsäuremethylester und anschließende Reaktion mit Alkanolaminen erhältlichen Verbindungen. Die Umsetzung der Methylpolyglykole mit dem Epoxyester erfolgt in Gegenwart eines "Friedel-Crafts-Kataly-15 sators" wie Zinntetrachlorid, Bortrifluorid oder Antimonpentachlorid. Die erhaltenen Fettsäureamide werden als oberflächenaktive Mittel in schaumarmen Reinigern, in Geschirrspülmitteln, in Bodenreinigungsmitteln und in anderen Reinigungsformulierungen empfohlen.

20

Aus WO-A 90/09366 sind in der Fettsäurekette vicinal  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -alkenoxy (oder alkinoxy)-hydroxy-substituierte Fettsäureamide bekannt. Diese eignen sich als Emulgiermittel, Textilhilfsmittel oder Kosmetikadditive.

25

Da entsprechend vicinal C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkoxy-hydroxy-substituierte Fettsäureamide im Stand der Technik noch nicht beschrieben sind und sich als vorteilhaft erwiesen haben, sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung Fettsäureamidderivate der allgemeinen For-30 mel XXI

$$G - CO - N < R^{16}$$
(XXI)

35

45

in der

G einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoff-40 kette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XXII

enthält, wobei

- R19 für C1-C4-Alkyl oder Wasserstoff steht,
- 5 R<sup>16</sup> einen hydroxy- und/oder aminosubstituierten hydrophilen Rest mit 2 bis 40 C-Atomen oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann, bedeutet und
  - $R^{17}$  Wasserstoff, einen unsubstituierten  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder einen Rest  $R^{16}$  bezeichnet.
- 15 Als ungesättigte unverzweigte aliphatische Fettsäuren kommen die oben genannten in Betracht. Bevorzugt werden ungesättigte  $C_{18}$ -Fettsäuren.
- 20 Als  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkylrest für  $\mathbb{R}^{19}$  kommt vor allem Methyl in Betracht.
- Die den Amidgruppierungen in XXI zugrundeliegenden Amine HN(R16)R17 mit einem oder zwei nichtionischen hydrophilen
  25 Substituenten können verzweigt sein und mehrere Hydroxy- oder Aminogruppen tragen wie (Trishydroxymethylen)methylamin, haben
- Aminogruppen tragen wie (Trishydroxymethylen)methylamin, haben jedoch vorzugsweise mindestens eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen, wobei die zugrundeliegende Alkylgruppe durch
- 30 nicht benachbarte Sauerstoffatome, NH-Gruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-gruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppen unterbrochen sein kann. Ferner sind die N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-substituierten Derivate geeignet, wenn sie noch mindestens eine reaktive Amino- oder Iminogruppe enthalten.
- 35 Als derartige Amine kommen insbesondere die oben genannten in Betracht.
- Die den Amidgruppierungen -N(R<sup>16</sup>)R<sup>17</sup> in XXI zugrundeliegenden 40 Carbon- und/oder Sufonsäurereste enthaltenden Verbindungen sind insbesondere Aminosäuren, wie sie oben genannt sind.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fettsäurederivate XXI, welches 45 dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein epoxidiertes Fettsäurederivat der allgemeinen Formel XXIII

WO 97/16408

PCT/EP96/04560

74

B3-CO-R20

(XXIII)

in der

5  $B^3$  einen aliphatischen  $C_8$ - $C_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält, und

R<sup>20</sup> einen Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, 10 einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Rest eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- oder Triglyceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sind,

bedeuten,

15

mit einem  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkanol oder Wasser unter Katalyse durch Protonensäuren oder Lewis-Säuren zum Fettsäurederivat der allgemeinen Formel XXIV

20 G-CO-R<sup>20</sup> (XXIV)

in der G die obengenannte Bedeutung hat, umsetzt und anschließend mit einem Amin der allgemeinen Formel XXV

 $H \longrightarrow N \stackrel{R^{16}}{\underset{p_{17}}{\longleftarrow}} (XXV)$ 

30 zum Fettsäureamidderivat XXI umwandelt.

Die Umsetzung des epoxidierten Fettsäurederivats mit 2 Äquivalenten Amin erfolgt nach dem herkömmlichen Verfahren, wie oben beschrieben, basenkatalysiert. Ein Moläquivalent des Amins reagiert zunächst unter Aminbildung mit dem Ester, dann erfolgt die Reaktion des restlichen Amins mit dem Epoxid. Das aus dem Alkylester freigesetzte Alkanol verbleibt, ebenso wie das Alkanol aus der Alkoholatkatalysator-Lösung, nach diesem Verfahren meist im Reaktionssystem, wodurch der Alkohol mit dem Amin beim Angriff auf die Epoxid-Gruppe konkuriert und es auch zur Bildung von in der Fettsäurekette alkoxysubstituierten Strukturen kommt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nun zunächst das epoxidierte Fettsäurederivat XXIII, meist ein Ester oder Tri-45 glycerid, säurekatalysiert, vorzugsweise mit Lewis-Säuren wie BF<sub>3</sub>. OEt<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub> oder mit Protonensäuren wie Tetrafluoroborsäure, ortho-Phosphorsäure oder phosphoriger Säure oder mit sau-

**75** 

rem Ionenaustauscher, mit dem Alkohol umgesetzt. Dabei erfolgt sehr schnell die Öffnung des Epoxids zum vicinalen Alkoxy-hydro-xy-fettsäureester. Es tritt keine Umesterung auf. Anschließend wird dieser Ester bzw. dieses Triglycerid mit dem hydrophilen

5 Amin oder der Aminosäure basenkatalysiert zur grenzflächenaktiven Verbindung umgesetzt. Der vicinale Alkoxy-hydroxy-fettsäureester kann zur Reinigung destilliert oder aber auch direkt in die nachfolgende Amidierung eingesetzt werden. Diese beiden Reaktionsschritte sind auch problemlos zu einer "Eintopf-Reaktion" kombinierbar. In diesem Fall muß zur Neutralisation des sauren Katalysators geringfügig mehr basischer Katalysator eingesetzt werden.

Ebenfalls nach diesem neuen Verfahren kann das epoxidierte Fettsäurederivat, meist ein Ester oder Triglycerid, säurekatalysiert,
15 vorzugsweise mit Protonensäuren wie H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> oder HBF<sub>4</sub> oder
mit saurem Ionenaustauscher, mit Wasser umgesetzt werden. Dabei
erfolgt die Öffnung des Epoxids zum vicinalen Dihydroxy-fettsäureester. Es tritt unter den gewählten Reaktionsbedingungen praktisch keine Verseifung zur Carbonsäure auf. Anschließend wird
20 dieser Ester mit dem hydrophilen Amin oder der Aminosäure umgesetzt. Der vicinale Dihydroxy-fettsäureester kann zur Reinigung
destilliert oder aber auch direkt in die nachfolgende Amidierung
eingesetzt werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von dem herkömmlichen basenkatalysierten Verfahren insbesondere dadurch, daß die Gesamtreaktionszeit deutlich verkürzt ist, da die geschwindigkeitsbestimmende Epoxidöffnung bei der vorliegenden Säurekatalyse wesentlich schneller ist (in der Regel <30 min ge-30 genüber >300 min).

Da nach dem herkömmlichen Verfahren, wie oben beschrieben, zwei Äquivalente Amin pro epoxidiertem Fettsäurederivat eingesetzt werden, verbleibt üblicherweise durch Nebenproduktbildung ein 35 Rest von nicht umgesetztem Amin im Produkt (je nach Bedingungen sind bis 20 Gew.-% möglich). Nach dem säurekatalysierten Verfahren wird das Amin ausschließlich zur Amidierung des Esters benötigt. Es gibt keine nennenswerten Konkurrenzreaktionen. Deshalb reagiert das Amin praktisch vollständig ab. Somit ist es mit diesem Verfahren möglich, einen Restgehalt an Amin im Produkt von <1 Gew.-% zu erreichen.

Die nach dem säurekatalysierten Verfahren hergestellten, einheitlichen Produkte sind hochviskos, ausreichend rein und durchweg 45 klar wasserlöslich.

76

Die Amidierung kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Epoxid-Öffnung mit dem Alkohol erfordert jedoch üblicherweise einen gewissen Überschuß Alkohol (meist 5 bis 10 Äquivalente Alkohol) als Lösungsmittel. Der überschüssige Alkohol kann anschließend problemlos vom Produkt, beispielsweise durch Destillation, abgetrennt werden. Der Alkohol kann erneut für die Epoxid-Öffnung verwendet werden. Bei der Synthese der vicinale Dihydroxy-fettsäureester wird bevorzugt Toluol oder Cyclohexan zugesetzt. In beiden Fällen kann das Lösungsmittel anschließend einfach im Vakuum vom höhersiedenden Wertprodukt abgetrennt werden. Aber auch die direkte Umsetzung des epoxidierten Öls in Wasser ist möglich (ohne zusätzliches organisches Lösungsmittel). Ein zugesetzter Phasentransferkatalysator verkürzt hierbei die Reaktionszeit.

15

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XXI sind Verbindungen mit ausgezeichneten grenzflächenaktiven Eigenschaften, die sich somit zur Verwendung als nichtionische bzw. anionische Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie sie oben beschrieben sind, her20 vorragend eignen. Im Test sind niedrige Oberflächen- und Grenzflächenspannung festzustellen. Darüber hinaus zeigen sie ein gutes Fettlösevermögen und ein gutes Primärwaschvermögen. Außerdem weisen sie auch in hartem Wasser eine gute Löslichkeit sowie generell eine Wasserhärteunempfindlichkeit auf.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XXI als Tenside in hierfür üblichen Mengen sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe enthalten. Die genannten Tenside XXI eignen sich weiterhin als Durchfärbehilfsmittel bei der Lederfärbung.

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XXI sind mittels des beschriebenen Verfahrens einfach und kostengünstig herstellbar.

35 Bei der Reaktionsführung mittels der angesprochenen "Eintopf-Reaktion" benötigt man nur eine einfache Apparatur (z.B. einen gewöhnlichen Rührkessel), in der die Reaktion bei kurzen Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten durchgeführt werden kann. Hierbei ist die Verfolgung des Reaktionsverlaufes schnell und einfach etwa mit der Infrarotspektroskopie, der Gaschromatographie (GC) oder durch Titrationen möglich.

Die erfindungsgemäßen Fettsäureamidderivate XXI basieren auf nachwachsenden Rohstoffen und sind deshalb ökologisch besonders 45 vorteilhaft. Sie sind in der Regel gut biologisch abbaubar.

-- -- ----

77

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern 5 nichts anderes daraus hervorgeht.

Beispiel 24

Synthese von 9,10-Hydroxy-methoxy-stearinsäuremethylester durch 10 Umsetzung von epoxidiertem Rübölmethylester mit Methanol

3000 g (93,75 mol) Methanol wurden vorgelegt und mit 4461 g (15,04 mol) epoxidiertem Rübölmethylester versetzt. Langsam und tropfenweise gab man anschließend bei Raumtemperatur insgesamt

- 15 12,4 g (0,087 mol)  $BF_3 \cdot OEt_2$  hinzu, wobei die Reaktionsmischung zu sieden begann. Ohne weitere Heizung rührte man noch 30 min. weiter, kontrollierte den vollständigen Umsatz durch GC-Analyse und versetzte dann mit 4,7 g (0,26 mol)  $H_2O$  zur Hydrolyse des  $BF_3 \cdot OEt_2$ . Man engte anschließend im Vakuum ein (45°C). Der
- 20 erhaltene Ester konnte direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Beispiel 25

25 Synthese von 9,10-Hydroxy-isopropoxy-stearinsäuremethylester durch Umsetzung von epoxidiertem Rübölmethylester mit Isopropanol

56,3 g (0,94 mol) Methanol wurden vorgelegt und mit 44,7 g (0,15 mol) epoxidiertem Rübölmethylester versetzt. Langsam und tropfenweise gab man anschließend bei Raumtemperatur insgesamt 0,13 g (0,9 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> hinzu, wobei die Reaktionsmischung auf 50°C erwärmte. Ohne weitere Heizung rührte man noch 30 min. weiter, kontrollierte den vollständigen Umsatz durch GC-Analyse und versetzte dann mit 2 Tropfen H<sub>2</sub>O zur Hydrolyse des BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Man 35 engte anschließend im Vakuum ein (45°C). Der erhaltene Ester konnte direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Beispiel 26

- 40 Umsetzung von epoxidiertem Rübölmethylester mit Wasser unter saurer Katalyse
  - 916,5 g (3,0 mol) epoxidierter Rübölmethylester wurden in 1200 ml Toluol gelöst und mit 108 g (6,0 mol) Wasser und 45,0 g
- 45 (0,48 mol) ortho-Phosphorsäure (85%ig) versetzt. Als Phasentransferkatalysator wurden 13,0 g (20 mmol) Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (40 %ig) zugesetzt. Diese Mischung wurde 4 h unter

Rückfluß erhitzt. Man kontrollierte den vollständigen Umsatz durch Epoxid-Titration und engte anschließend im Vakuum ein (50°C). Der erhaltene Ester konnte direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

5 Beispiel 27

Umsetzung von epoxidiertem Sojaöl mit Wasser unter saurer Katalyse

10

124,5 g (0,5 mol) epoxidierter Sojaöl wurden in 200 ml Toluol gelöst und mit 18 g (1,0 mol) Wasser und 9,3 g (0,08 mol) orthoPhosphorsäure (85%ig) versetzt. Als Phasentransferkatalysator wurden 3,1 g (5 mmol) Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (40 %ig)

15 zugesetzt. Diese Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man kontrollierte den vollständigen Umsatz durch Epoxid-Titration und engte anschließend im Vakuum ein (45°C). Das erhaltene Triglycerid konnte direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

#### 20 Beispiel 28

Umsetzung von Dihydroxystearinsäuremethylester mit Aminopropyldiethanolamin

- 25 Eine Mischung aus 64,8 g (0,4 mol) Aminopropyldiethanolamin und 41,0 g Natriummethylat-Lösung (0,228 mol, 30 %ig in Methanol) wurde unter Schutzgasatmosphäre und unter Rückfluß auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur langsam mit 154,8 g (0,4 mol) Dihydroxystearinsäuremethylester aus Beispiel Nr. 26 versetzt. An-
- 30 schließend wurde auf 100°C erwärmt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Man prüfte den Umsatz mittels GC und ließ das Produktgemisch nach vollständiger Reaktion ab. Das Reaktionsprodukt wurde als hochviskose gelbliche Flüssigkeit erhalten.

#### 35 Beispiel 29

Umsetzung von 9,10-Hydroxy-methoxy-stearinsäuremethylester mit Aminopropyldiethanolamin

40 Analog zu Beispiel Nr. 28 wurde 9,10-Hydroxy-methoxy-stearinsäuremethylester aus Beispiel 24 mit Aminopropyldiethanolamin in Gegenwart von Natriummethylat-Lösung umgesetzt.

79

Anwendungstechnische Eigenschaften

Als anwendungstechnische Eigenschaften der Fettsäureamidderivate XXI wurden die Grenzflächenspannung, der Randwinkel, die 5 Oberflächenspannung, das Netzvermögen auf Baumwolle, die Löslichkeit und das Fettablösevermögen untersucht. Die Meßergebnisse der Substanzen der Beispiele 29 und 28 sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

10 Die Grenzflächenspannung wurde bestimmt als Funktion der Kontaktzeit zwischen wäßriger Tensidlösung und einer Ölphase.

Der Randwinkel wurde gemessen als Benetzungsfähigkeit einer harten Oberfläche durch die Tensidlösung. Dabei entspricht eine 15 vollständige Benetzung (Spreitung) dem Randwinkel Null.

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53914 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wird, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsober20 fläche herauszuziehen.

Zur Bestimmung des Fettablösevermögens werden mit Motoröl bzw. Neutralöl benetzte Festkörperplättchen horizontal in die zu untersuchende Tensidlösung (c = 1 g/l) getaucht. Gemessen wird die 25 Zeit bis zum Ablösen des ersten Öltropfens vom jeweiligen Plättchen. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist das Fettablösevermögen.

30

35

Tabelle 10

	Probe	Beispiel 29	Beispiel 28	
5	Grenzflächenspannung			
	[mN/m] (1 g/l; 25°C; 1 min)			
	Dekan	0,27	1,0	
	Ölivenöl	1,4	0,11	
	Neutralöl	0,24	0,29	
	Schweineschmalz 60°C	0,11	0,13	
10	Randwinkel [Grad]			
	(0,2 g/l; 40°C) H <sub>2</sub> O	<u>.</u>		
	Polyethylen 110	0	0	
	V2A-Stahl 76	0	0	
	Keramik 83	0	0	
	Glas 77	30	30	
15	Oberflächenspannung	0.2  g/l  1  g/l	0,2 g/l 1 g/l	
	[mN/m]			
	25°C	29,6 30,4	32,1 31,6	
	Netzvermögen auf	230	280	
	Baumwolle (sek)			
20	Löslichkeit [1 g/l]			
	(Trübungseinheiten)			
	VE-Wasser 25°C	1 (klar)	1 (klar)	
	40°C	1 (klar)	1 (klar)	
	20°dH-Wasser 25°C	93 (leicht trub)	780 (stark trůb)	
	Fettablösevermögen			
25	[sek] (1 g/l; 40°C)			
	(Olivenõl)			
	Teflon	117	3	
	Polyethylen	83	13	
	V2A-Stahl	88.	4	
	Keramik	68	4	
30	Glas	56	5	

Die Grenzflächenspannungswerte der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte gegen die diversen Öle sind teilweise deutlich niedriger als die von entsprechenden marktüblichen Zuckertensiden und von entsprechenden Fettalkoholethoxylaten. Bei allen synthetisierten Produkten ist das Fettablösevermögen von diversen Oberflächen insbesondere bei Olivenöl mindestens vergleichbar mit oder deutlich besser als bei marktüblichen Tensiden. Besonders die Umsetzungen mit Aminopropyldiethanolamin führen zu Produkten mit besseren kolloidchemischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Grenzflächenspannung und der Stabilität gegenüber Wasserhärte.

Das Umsetzungsprodukt aus Beispiel Nr. 29 zeigt im Zahn-Wellens-Test eine gute biologische Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit: der DOC-Eliminationsgrad beträgt nach 3 h <10 % und nach 28 d 60-70 %.

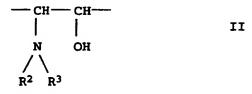
### Patentansprüche

Verwendung von Fettsäurederivaten der allgemeinen Formel I

I

- als Tenside für Reinigungsmittelsysteme zur Reinigung von fettverschmutztem nicht-textilem Material, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:
- A<sup>1</sup> einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel II

20



enthält;

25

30

- R<sup>1</sup> einen Rest -N(R<sup>2</sup>)R<sup>3</sup>, einen Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyrest oder einen Rest eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die beiden letzteren Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste A sein können;
- R<sup>2</sup> einen hydrophilen Rest mit 2-40 C-Atomen;
- 35  $R^3$  Wasserstoff, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen der Reste  $R^2$ .
  - Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

40

 ${\tt A^1}$  einen aliphatischen  ${\tt C_8-C_{24}-Rest}$  mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel II

enthält,

R1 einen Rest -N(R2)R3;

10

- R<sup>2</sup> einen hydrophilen Rest mit 2-40 C-Atomen;
- Wasserstoff, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen der Reste  $R^2$ .

15

- 3. Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 und 2, in der sich der Rest  $A^1$  von einer ungesättigten  $C_{18}$ -Fettsäure ableitet.
- 20 4. Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 3, in der R² eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, wobei der Alkylrest durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen, N-C1-C4-Alkylgruppen oder N-C1-C4-Hydroxyalkylgruppen unterbrochen sein kann.
  - 5. Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen R<sup>2</sup> eine Polyalkylenglykolgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen sein kann.

30

- Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Tenside für maschinelle Reinigungsprozesse.
- 35 7. Verwendung von Fettsäurederivaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Tenside im Gemisch mit anderen Tensiden.
  - 8. Fettsäurederivate der allgemeinen Formel Ia

40

A1-COOR4

Ia

in der R $^4$  Wasserstoff oder ein Alkali- oder Ammoniumkation des entsprechenden Fettsäuresalzes ist und A $^1$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

15

20

25

30

35

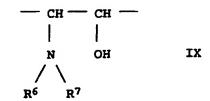
40

- 9. Für die Reinigung nicht-textiler Materialien auf wäßriger Grundlage geeignete Mittel, enthaltend Fettsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe.
- 10. Alkoxylierte Fettsäurederivate VII, erhältlich durch Umsetzung der Verbindungen VIII

$$A^2$$
— CO —  $R^5$  VIII,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

A<sup>2</sup> ein aliphatischer C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel IX



enthālt;

R<sup>5</sup> ein Rest -N(R<sup>6</sup>)R<sup>7</sup>, ein Hydroxylrest sowie dessen Alkalioder Ammoniumsalze, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Rest eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- oder Triglyceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste A<sup>2</sup> sind und

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, ein unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der hydroxyl-, aminosubstituiert und/oder aminocarbonylsubstituiert ist und/oder durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann und/oder die Reste -COOH oder -SO<sub>3</sub>H sowie deren Alkalisalze oder Ammoniumsalze trägt,

mit 3 bis 15 Āquivalenten Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Āquivalent IX.

11. Alkoxylierte Fettsäurederivate VII nach Anspruch 10, erhält-45 lich durch Umsetzung der Verbindungen VIII

45

$$A^2$$
— CO —  $R^5$  VIII,

wobei R5 ein Rest -N(R6)R7 ist.

- 5 12. Alkoxylierte Fettsäurederivate VII nach den Ansprüchen 10 oder 11, in denen sich der Rest A<sup>2</sup> von einer ungesättigten C<sub>18</sub>-Fettsäure ableitet.
- 13. Alkoxylierte Fettsäurederivate VII nach den Ansprüchen 10 bis 12, in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, wobei der Alkylrest durch nicht benachbarte Sauerstoffateme, MH-Gruppen oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann.

Alkoxylierte Fettsäurederivate VII nach den Ansprüchen 10 bis
 in denen die Gruppierung

$$- N < \frac{R^6}{R^7}$$

den Rest einer Aminosäure bedeutet.

- 25 15. Alkoxylierte Fettsäurederivate VII nach den Ansprüchen 10 bis 14, erhältlich durch Umsetzung der Verbindungen VIII mit insgesamt 3 bis 12 Äquivalenten Ethylenoxid pro Äquivalent IX.
- 16. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen VII gemäß den Ansprüchen 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen VIII mit insgesamt 3 bis 15 Äquivalenten Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Äquivalent IX umsetzt.
- 35 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels erfolgt.
- 18. Verwendung der Fettsäurederivate VII gemäß den Ansprüchen 10
  40 bis 15 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.
  - 19. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Tenside VII gemäß den Ansprüchen 10 bis 15 sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe.
  - 20. Fettsäurederivate VIIIa der allgemeinen Formel

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

 $A^3$  ein aliphatischer  $C_8$ - $C_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel IXa

enthält;

15

- ein Rest -N(R<sup>6</sup>)R<sup>7</sup>, ein Hydroxylrest sowie dessen Alkalioder Ammoniumsalze, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder ein Rest
  eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- und
  Triglyceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste
  A<sup>3</sup> sein können und
- 25 R<sup>9</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der hydroxyl-, aminosubstituiert und/oder aminocarbonylsubstituiert sein kann und/oder durch nicht benachbarte NH-Gruppen unterbrochen sein kann und einen Rest -SO<sub>3</sub>H oder mindestens einen Rest -COOH trägt sowie deren Alkalisalze oder Ammoniumsalze und

R<sup>10</sup> Wasserstoff, oder einer der Reste R<sup>9</sup>.

21. Verfahren zur Herstellung der Fettsäurederivate VIIIa gemäß
 Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man ein epoxidiertes

 Fettsäurederivat der allgemeinen Formel X

in der

40

- B<sup>2</sup> einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält und
- 45 R<sup>11</sup> einen Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Rest eines Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- oder Trigly-

ceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder gleiche oder verschiedene Reste  $\mathbb{A}^3$  sind,

5 bedeuten,

mit mindestens einem Äquivalent Aminosäure  $HN(R^9)R^{10}$  pro Epoxideinheit umsetzt und anschließend gegebenenfalls in üblicher Weise derivatisiert.

10

- 22. Verwendung der Fettsäurederivate VIIIa gemäß dem Anspruch 20 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 23. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Tenside VIIIa gemäß
   15 dem Anspruch 20 sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe.
  - 24. Fettsäureamidderivate der allgemeinen Formel XV

20

$$A^4 - CO - N < R^{12}$$
 (XV)

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25

 ${\tt A^4}$  ein aliphatischer C $_8$ -C $_{24}$ -Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XVI

30

35

enthält,

- R12 ein hydroxy- und/oder aminosubstituierter hydrophiler 40 Rest mit 2 bis 40 C-Atomen,
  - $R^{13}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder ein Rest  $R^{12}$ ,
- 45 R<sup>14</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht be-

nachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C1-C4-Alkylgruppen unterbrochen sein kann,

 $R^{15}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkylrest$  oder ein Rest  $R^{14}$ ,

wobei die Bedeutung der beiden Substituentenpaare  $R^{12}/R^{13}$  und  $R^{14}/R^{15}$  auch vertauscht sein kann.

- 10 25. Fettsäureamidderivat XV nach Anspruch 24, bei denen sich der Rest  ${\tt A^4}$  von einer ungesättigten  ${\tt C_{18}}$ -Fettsäure ableitet.
- 26. Fettsäureamidderivate XV nach Anspruch 24 oder 25, bei denen R<sup>12</sup> eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, wobei die zugrundeliegende Alkylgruppe durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, NH-Gruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppen unterbrochen sein kann.

27. Fettsäureamidderivat XV nach Ansprüchen 24 bis 26, bei denen die Gruppierung

$$-N <_{R^{15}}^{R^{14}}$$

den Rest einer Aminosaure bedeutet.

30 28. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureamidderivaten XV gemäß den Ansprüchen 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß man ein epoxidiertes Fettsäureamid der allgemeinen Formel XVII

35 
$$B^3 - CO - N < \frac{R^{12}}{R^{13}}$$
 (XVII)

in der B<sup>3</sup> einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält, mit mindestens einem Äquivalent Amin der allgemeinen Formel HN(R<sup>14</sup>)R<sup>15</sup> pro Epoxideinheit umsetzt, wobei die Substituenten R<sup>12</sup> bis R<sup>15</sup> die oben genannte Bedeutung haben.

45 29. Epoxidierte Fettsäureamide der allgemeinen Formel XVII

$$B^3 - CO - N < R^{12}$$
 (XVII)

- 5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
  - B<sup>3</sup> ein aliphatischer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält,
- R<sup>12</sup> ein hydroxy- und/oder aminosubstituierter hydrophiler Rest mit 2 bis 40 C-Atomen oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann, und
- $R^{13}$  Wasserstoff, ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder ein Rest  $R^{12}$ ,

als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden.

30. Verfahren zur Herstellung von epoxidierten Fettsäureami25 den XVII gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende epoxidierte Fettsäureester, epoxidierte Fettsäuren oder deren Salze mit einem oder annähernd einem Äquivalent Amin der allgemeinen Formel HN(R<sup>12</sup>)R<sup>13</sup> pro Carbonsäureeinheit umsetzt.

30

- 31. Verwendung von epoxidierten Fettsäureamiden XVII gemäß Anspruch 29 als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden.
- 35 32. Verwendung von Fettsäureamidderivaten XV gemäß den Ansprüchen 24 bis 27 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 33. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Fettsäureamidderivate
   XV gemäß den Ansprüchen 24 bis 27 als Tenside sowie sonstige
   für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe.
  - 34. Mischungen aus
    - (i) Fettsäureamidderivaten der allgemeinen Formel XVIII

$$A^4$$
— CO— N  $<_{R^{17}}^{R^{16}}$  (XVIII)

5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

A<sup>4</sup> ein aliphatischer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XVI

10

15

20 R<sup>14</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander ein hydroxy- und/oder aminosubstituierter hydrophiler Rest mit
2 bis 40 C-Atomen oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest,
der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in
Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch
nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen
und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen
sein kann, und

30 R<sup>15</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff, ein unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder ein Rest R<sup>14</sup> bzw. R<sup>16</sup>, und

(ii) Fettsäureamidderivaten der allgemeinen Formel XIX

$$E - CO - N < \frac{R^{16}}{R^{17}}$$
 (XIX)

enthālt,

in der

40

45

einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XX

enthält, wobei

R18

für C1-C4-Alkyl steht, und

 $R^{16}$  und  $R^{17}$  die oben genannte Bedeutung haben,

10

wobei die Komponenten (i) und (ii) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 1:99 stehen.

- 35. Verwendung von Mischungen aus Fettsäureamidderivaten XVIII
   und XIX gemäß Anspruch 34 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.
  - 36. Fettsäureamidderivate der allgemeinen Formel XXI

20

$$G-CO-N < R^{16}$$
(XXI)

in der

25

einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette bedeutet, welcher in der Kette eine oder mehrere Gruppierungen der Formel XXII

30

enthält, wobei

35

R19 für C1-C4-Alkyl oder Wasserstoff steht,

R<sup>16</sup> einen hydroxy- und/oder aminosubstituierten hydrophilen Rest mit 2 bis 40 C-Atomen oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylrest, der Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säuren und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze trägt und der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, -NH-Gruppen und/oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen unterbrochen sein kann, bedeutet und

- $R^{17}$  Wasserstoff, einen unsubstituierten  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest oder einen Rest  $R^{16}$  bezeichnet.
- 37. Fettsäureamidderivate XXI nach Anspruch 36, bei denen sich
   der Rest G von einer ungesättigten C<sub>18</sub>-Fettsäure ableitet.
- 38. Fettsäureamidderivate XXI nach Anspruch 36 oder 37, bei denen R<sup>16</sup> eine unverzweigte ω-Hydroxyalkylgruppe oder eine unverzweigte ω-Aminoalkylgruppe mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, wobei die zugrundeliegende Alkylgruppe durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, NH-Gruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppen unterbrochen sein kann.
- 15 39. Fettsåureamidderivate XXI nach den Ansprüchen 36 bis 38, bei denen die Gruppierung

 $-N <_{R^{16}}^{R^{16}}$ 

den Rest einer Aminosaure bedeutet.

25 40. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureamidderivaten XXI gemäß den Ansprüchen 36 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß man ein epoxidiertes Fettsäurederivat der allgemeinen Formel XXIII

 $B^3-CO-R^{20} \qquad (XXIII)$ 

in der

- einen aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Rest mit unverzweigter Kohlenstoffkette, welcher in der Kette eine oder mehrere Epoxidgruppierungen enthält, und
- einen Hydroxylrest sowie dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Rest eines

  Mono-, Di- oder Triglycerids, wobei die Di- oder Triglyceridreste Reste natürlicher gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sind,

bedeuten,

93

mit einem  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkanol oder Wasser unter Katalyse durch Protonensäuren oder Lewis-Säuren zum Fettsäurederivat der allgemeinen Formel XXIV

 $G-CO-R^{20} \qquad (XXIV)$ 

in der G die in Anspruch 36 genannte Bedeutung hat, umsetzt und anschließend mit einem Amin der allgemeinen Formel XXV

10  $H - N < \frac{R^{16}}{R^{17}}$  (XXV)

15 zum Fettsäureamidderivat XXI umwandelt.

- Verfahren zur Herstellung von Fettsäureamidderivaten XXI nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß man als Protonensäure- bzw. Lewis-Säure-Katalysatoren Bortrifluoridetherat,
   Tetrafluoroborsäure, Eisen(III)-chlorid, Titantetrachlorid, ortho-Phosphorsäure, phosphorige Säure oder sauren Ionenaustauscher einsetzt.
- 42. Verwendung von Fettsäureamidderivaten XXI gemäß den Ansprüchen 36 bis 39 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.
  - 43. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Fettsäureamidderivate XXI gemäß den Ansprüchen 36 bis 39 als Tenside sowie sonstige für derartige Mittel übliche Zusatzstoffe.

30

35

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internar 1 Application No PCT/EP 96/04560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 C07C229/22 C07C229/26 C07C237/08 C07C237/10 C07C237/06 C07C237/22 C07D303/46 C07C235/10 C07C235/08 C07C229/16 C11D1/28 C11D1/46 C11D1/10 C11D1/52 C07C309/13 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ' 1-6 EP 0 171 008 A (HENKEL KGAA) 12 February 1986 see page 1, line 2 - line 8 see page 2, line 25 - line 33 see page 6, line 25 - page 8, line 23 DE 27 34 596 A (HENKEL KGAA) 15 February A 1979 cited in the application EP 0 633 243 A (CHEMOXAL SA) 11 January A 1995 cited in the application -/-- $\mathbf{x}$ Patent family members are listed in annex. Purther documents are listed in the continuation of box C. X Special estegories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person stilled in the set." "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other mer document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 10.02.97 31 January 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA Buropean Patent Office, P.B. 3818 Patentiaan 2 NL - 2220 HV Rijewijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 Seufert, G

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interns 1 Application No PCT/EP 96/04560

		<u> </u>
C-(Continu	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevent to claim No.
X	J. AM. OIL CHEM. SOC. (1993), 70(1), 23-7, XP002024296 MHASKAR, S. Y. ET AL: "N-Acyl-L-leucines of biologically active uncommon fatty acids: synthesis and antibacterial activity"  see page 23, Table 1, Compound 3	29
<b>x</b>	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 2, 14 July 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11048, KAMILOVA, M. R. ET AL: "Binders" XP002024298 See RN 102806-28-0, Oxiraneoctanamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-3-octyl-see abstract & SU 1 216 164 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES, UZBEK S.S.R., USSR)	
<b>X</b>	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 71, 1949, DC US, pages 2219-20, XP002024297 E. T. ROE ET AL.: "Chemistry of epoxy compounds. IX. Epoxidation of oleamide and N-substituted oleamides with peracetic acid" see page 2219, Table 1, Example 7	29
X	J. AM. OIL CHEM. SOC. (1966), 43(10), 581-4, XP000617129 FORE, SARA P. ET AL: "Some derivatives of 5-eicosenoic acid" see page 583, right-hand column, line 26 - line 41	36,38

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internu 1 Application No PCT/EP 96/04569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0171008	12-02-86		128833 13-02-86 042596 01-03-86
DE-A-2734596	15-02-79	NONE	
EP-A-0633243	11-01-95		07289 13-01-95 94150 14-01-97

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne: les Aktesseichen
PCT/EP 96/84560

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 6 C07C229/22 C07C229/26 C07C237/06 C07C237/08 C87C237/19 C07C229/16 C07C235/08 C07C235/10 C07C237/22 C07D303/46 C11D1/28 C11D1/10 C07C309/13 C11D1/52 C11D1/46 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C11D Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtelf gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchhegriffs) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Ansprech Nr. Kategorie" | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile 1-6 EP 0 171 008 A (HENKEL KGAA) 12. Februar Α 1986 siehe Seite 1, Zeile 2 - Zeile 8 siehe Seite 2, Zeile 25 - Zeile 33 siehe Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 23 DE 27 34 596 A (HENKEL KGAA) 15. Februar A 1979 in der Anmeldung erwähnt A EP 6 633 243 A (CHEMOXAL SA) 11. Januar in der Anmeldung erwähnt -/--X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeda oder dem Prioritändatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht hollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist Austraum, insermeldiegenden Prinzips oder der ihr zugrundetiegen:
Theorie angugeben ist.

"X" Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die besonspruchte Erfin kann allein sufgrund dieser Veröffendichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigheit beruhend betrachte die hesonspruchte Erfin deliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden "E" Elteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L." Veröffentlichung, die gozignet ist, einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Racherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden -y-soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besongruchte Erfinder kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berehend berachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Katsporie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist auseeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benatzung, eine Ausstallung oder andere Maßnahmen bezieht beröffentlichung, die verberen in Veröffentlichung, die verberen von der materie Veröffentlichung, die verberen bezieht dem bezuspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts **70.**02.97 31.Januar 1997 Name und Postenschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamit, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2220 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fac: (+31-70) 340-3016 Seufert, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenseichen
PCT/EP 96/04560

C.(Fortestung) ALS WESENTLECH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kangorie' Beneichnung der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme  X J. AM. OIL CHEM. SOC. (1993), 70(1), 23-7, XP002024296  MHASKAR, S. Y. ET AL: "N-Acyl-L-leucines of biologically active uncommon fatty acids: synthesis and antibacterial activity"	menden Trile Betr. Ansprach Nr.	
X J. AM. OIL CHEM. SOC. (1993), 70(1), 23-7, XP602024296 MHASKAR, S. Y. ET AL: "N-Acyl-L-leucines of biologically active uncommon fatty acids: synthesis and antibacterial activity"		
XP602024296 MHASKAR, S. Y. ET AL: "N-Acyl-L-leucines of biologically active uncommon fatty acids: synthesis and antibacterial activity"	29	
siehe Seite 23, Tabelle 1, Verbindung 3		
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 2, 14.Juli 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11048, KAMILOVA, M. R. ET AL: "Binders" XP002024298 siehe RN 102806-28-0, Oxiraneoctanamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-3-octyl-siehe Zusammenfassung & SU 1 216 164 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES, UZBEK S.S.R., USSR)		
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 71, 1949, DC US, Seiten 2219-20, XP002024297 E. T. ROE ET AL.: "Chemistry of epoxy compounds. IX. Epoxidation of oleamide and N-substituted oleamides with peracetic acid" siehe Seite 2219, Tabelle I, Beispiel 7	29	
J. AM. OIL CHEM. SOC. (1966), 43(10), 581-4, XP000617129 FORE, SARA P. ET AL: "Some derivatives of 5-eicosenoic acid" siehe Seite 583, rechte Spalte, Zeile 26 - Zeile 41	36,38	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: sles Aldenseichen
PCT/EP 96/04560

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0171008	12-02-86	DE-A- 3428833 JP-A- 61042596	13-02-86 01-03-86
DE-A-2734596	15-02-79	KEINE	
EP-A-0633243	11-01-95	FR-A- 2707289 US-A- 5594150	13-81-95 14-81-97